

ZUR REAKTION VON KOBALT (II) – KOMPLEXEN
FUENFZAEHNIGER CHELATBILDNER
MIT SAUERSTOFF

INAUGURAL – DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER WUERDE EINES DOKTORS DER PHILOSOPHIE
VORGELEGT DER
PHILOSOPHISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN
FAKULTAET DER UNIVERSITAET BASEL

VON

IVAN M. EXNAR AUS PRAG

1974

VBC – DRUCKEREI

BASEL

1976

ZUR REAKTION VON KOBALT(II) - KOMPLEXEN

FUENFZAEHNIGER CHELATBILDNER

MIT SAUERSTOFF

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Ivan M. Exnar

aus Prag

1974

1976

Genehmigt von der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S. Fallab

und

PD Dr. A. Zuberbühler

Basel, den 16. April 1974

Prof. Dr. E. Kellenberger

Dekan



INHALTSUEBERSICHT.

1.	THEORETISCHER TEIL	1
2.	PROBLEMSTELLUNG	2
3.	SYNTHETISCHER TEIL	14
3.1.	Die Liganden und für sie verwendete Abkürzungen	14
3.2.	Allgemeines zu den Ligand-Synthesen	15
3.3.	Reaktionsschema	16
3.4.	Experimentelles zu den Ligandsynthesen	17
4.	BESTIMMUNG DER GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN DER Co^{II} -KOMPLEXE	19
4.1.	Allgemeines	19
4.2.	Experimentelles	21
4.3.	Bestimmung der Dissoziationskonstante von Wasser	22
4.4.	Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten der freien Liganden	23
4.5.	Bestimmung der Komplexdissoziations- konstanten	26
5.	REAKTIVITÄT DER Co^{II} -KOMPLEXE GEGENUEBER MOLEKULAREM O_2	28
5.1.	Reagenzien	28
5.2.	Messmethoden	28
5.3.	Stöchiometrie des Kobalt(II)-Sauerstoff- adduktes	29

5.3.1.	Das Verhältnis Co : Ligand	29
5.3.2.	Das Verhältnis Co : Sauerstoff	31
5.3.3.	Das Verhältnis Kobalt(II) - Protonen	35
5.4.	Kinetik der Bildung von $\text{Co}(\text{dpdien})_2\text{O}_2$	38
5.4.1.	Allgemeines	38
5.4.2.	Auswertung der Daten	39
5.4.3.	Ligandabhängigkeit	40
5.4.4.	Kobaltabhängigkeit	41
5.4.5.	Komplexabhängigkeit	43
5.4.6.	pH - Abhängigkeit	48
5.4.7.	Sauerstoffabhängigkeit	52
5.6.	Spektrophotometrische Messungen	54
5.6.1.	Allgemeines	54
5.6.2.	Spektrum von freien dpdien	54
5.6.3.	Das Spektrum von $(\text{dpdien})\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{dpdien})$	56
5.6.4.	Kinetik der irreversiblen Oxidation	65
5.7.	Reversibilitätsversuche	67
5.7.1.	Allgemeines	67
5.7.2.	Experimentelles	68
5.8.	Kinetik der sauren Dissoziation	71
6.	AUSWERTUNG, INTERPRETATION, UND DISKUSSION DER RESULTATE	75
6.1.	Zur Stöchiometrie des $(\text{dpdien})\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}$ (dpdien)	75

6.2.	Zur Kinetik der Bildung des (dpdien)Co-O ₂ -Co(dpdien)	75
6.3.	Zur Reversibilität der O ₂ -Addukte	81
6.4.	Zur Kinetik der sauren Dissoziation	81
6.5.	Zur irreversiblen Oxidation von Co ₂ (dpdien) ₂ O ₂ ⁴⁺	84
6.6.	Berechnung der Stabilitätskonstante von Co ₂ (dpdien) ₂ O ₂ ⁴⁺	86
7.	ZUSAMMENFASSUNG	87
8.	LITERATURVERZEICHNIS	90
9.	CURRICULUM VITAE	95

1. THEORETISCHER TEIL.

Es ist schon lange bekannt, dass sich wässrig-amoniakalische Lösungen, welche Kobalt(II)-Salze enthalten, beim Kontakt mit Luft braun färben ^{1,2,3}. Werner ⁴ charakterisierte das Produkt dieser Reaktion als peroxo-verbrückten, binuklearen Komplex der Formel $(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{4+}$.

Heute interessieren vor allem die biologischen Aspekte der Reaktionen mit molekularem Sauerstoff. Man denkt dabei an die Atmungspigmente, die eine bedeutende Rolle in den Lebensprozessen aerober Organismen spielen.

Funktionen sowie Struktur und Bindungsverhältnisse der Eisen-Proteine wurden durch roentgenographische Untersuchungen von Perutz und Kendrew ^{5,6,7,8} am Hämoglobin und Myoglobin zum Teil aufgeklärt.

Das bekannteste Eisen-Protein, das Hämoglobin, durchläuft keine Redox-Prozesse. Es bindet in der Lunge den Sauerstoff, transportiert ihn durch die Blutbahn und gibt ihn in den Muskeln an das sehr ähnlich gebaute Eisen-Protein Myoglobin ab, welches zur Speicherung des Sauerstoffs dient. Im O_2 -freien Hämoglobin ist das Fe-Atom fünffach koordiniert; vier Ligandenpositionen besetzen die N-Atome des Häm-Systems. Das Hinzukommende Sauerstoffmolekül besetzt die sechste Koordination-

stelle des Eisens. Ein schematisches Bild der Häm-Gruppe ist in Fig. 1 wiedergegeben.

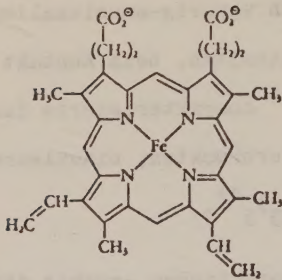


Fig. 1. Die Häm-Gruppe, das aktive Zentrum aller Hämproteine.

Neben den Kobalt-Komplexen gibt es nur wenige Komplexe anderer d-Metalle, die Sauerstoff zu binden vermögen. Es sind vor allem die Elemente der VII. und VIII. Nebengruppe Fe, Mn, Re, Ir und aus der I. Nebengruppe Cu, die gegenüber Sauerstoff aktive Komplexe bilden.

Als Modellsystem für die Wirkungsweise des Hämoglobins wurde Tetrasulfophtalocyanato-Fe^{II} untersucht⁹. Der Komplex verhält sich zum Sauerstoff ähnlich wie Hämoglobin, jedoch bildet er neben dem Fe : O₂-1 : 1-Addukt vorwiegend ein binukleares 2 : 1-Addukt. Die Sauerstoffaufnahme erfolgt vollständig reversibel. In der neuesten Arbeit auf diesem Gebiet stellen Baldwin und Huff¹⁰ ein völlig reversibles makrocyclisches System vor. Ähnliche reversible Sauerstoffkomplexe wurden auch bei Fe^{II}-Dimethylglyoxim¹¹ und Fe^{II}-N,N'-Diäthylamino-troponimin¹² beobachtet.

Engelsmo und Mitarbeiter ¹³ und Przywarska-Boniecka ¹⁴ fanden, dass bei der Oxygenierung des Mn^{II} -Phthalocyanin-Komplexes in Pyridin ein blaues Zwischenprodukt entsteht, welches als binuklearer Mn^{II} -Phthalocyanin-Peroxokomplex der Zusammensetzung $(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Mn})_2\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ interpretiert wurde. Bei Re wurde ein reversibler Oxochlorokomplex $[\text{Re}_2(\text{OCl})_{10}]^{4-}$ gefunden ^{15,16}.

Vaska ¹⁷ fand einen tetragonal-ebenen Ir^{I} -Komplex $(\text{Ir}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2)$, der in Benzol Sauerstoff reversibel aufnimmt. Das 1:1-Addukt konnte kristallin isoliert und die Struktur roentgenographisch bestimmt werden ¹⁸. Der Abstand beider Sauerstoffatome, die äquidistant zum Ir gebunden sind, beträgt $1,3 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$ (vergleiche den O-O Abstand in O_2 : $1,21 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$, Superoxiden: $1,28 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$, H_2O_2 : $1,49 \overset{\text{O}}{\text{\AA}}$). Ersetzt man Cl^- durch J^- , so wird die Stabilität des Komplexes erhöht (die weiche Lewis-Base J^- stabilisiert den mit ebenfalls weichem O_2 -Molekül gebildeten Ir-Komplex wesentlich besser) und der Sauerstoff kann nicht mehr freigesetzt werden.

Bei Kupfer(I)-Komplexen wurde - abgesehen vom Cu^{I} -haltigen biologischen O_2 -Träger Hämocyanin ¹⁹, der bei Weichtieren als Atmungspigment in Blut vorhanden ist - ein Sauerstoffaddukt nur kinetisch nachgewiesen ^{20,21,22,23,24}.

Zu den am meisten untersuchten gegen Sauerstoff aktiven Komplexen gehören ohne Zweifel die Kobalt-Komplexe. Es wurde eine Reihe von Komplextypen verschiedener Stabilität (Halbwertszeiten der irreversiblen Oxidation variieren zwischen $1 - 10^{+7}$ sec.) gefunden, die Sauerstoff völlig reversibel binden und solche, die gegen Sauerstoff nicht aktiv sind. Der Uebersicht wegen ist es vernünftig, die Co^{II} -Sauerstoffkomplexe in zwei Klassen einzuteilen:

1./Komplexe mit 1:1 Co-O₂-Stöchiometrie

2./Komplexe mit 2:1 Co-O₂-Stöchiometrie

I. Die 1:1-Addukte.

Die stabilen 1:1-Addukte sind ausschliesslich in nichtwässrigen Lösungsmitteln (als solche kommen vor allem in Frage: DMF, DMSO, Pyridin und Toluol) und als Festkörper bekannt. Crumbliss und Basolo^{25,26} isolierten mehrere Kobalt-sauerstoffaddukte mit Bis-(acetylaceton)-äthylendiimin als Liganden. Sie fanden 1:1-Komplexe mit einem Molekül einer Lewis-Base pro Kobalt, die in trans-Stellung zum O₂ koordiniert ist. Diese Addukte sind paramagnetisch und oberhalb 0°C instabil. Aufgrund der IR- und ESR-Analysen^{27,28,29} schliessen die Autoren, dass von den drei Orientierungsmöglichkeiten der Sauerstoff-Gruppe (Fig. 2) II die wahrscheinlichste ist.

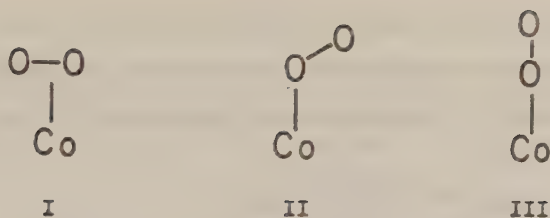


Fig. 2. Orientierungsmöglichkeiten der O_2 -Gruppe.

Erwähnt sei ferner als 1:1-Addukt Kob(II)alamin, das Vitamin B_{12r} ²⁷.

Die 2 : 1-Addukte.

Es ist sinnvoll, die Addukte mit $Co-O_2$ 2:1-Stöchiometrie in drei weitere Gruppen zu unterteilen:

- Komplexe mit Schiffschen Basen
- Komplexe mit Aminen und Polyaminen
- Komplexe mit Aminosäuren und Peptiden

a./ Co-Komplexe mit Schiffschen Basen:

Die Schiffsche Base Bis-(salicyliden)-äthylendiamin (SAD) und ihre Derivate bilden Co^{II} -Komplexe, die zur reversiblen Oxygenierung befähigt und gegen irreversible Oxidation aussergewöhnlich stabil sind³⁰. Die Oxygenierung im Festzustand wurde vor allem von Calvin und Mitarbeitern^{31,32} intensiv untersucht. Aus den kristallographischen Daten ging hervor,

dass der Chelatkomplex quadratisch-planar gebaut und in der aktiven Modifikation in Schichtgittern angeordnet ist. (Fig.3).

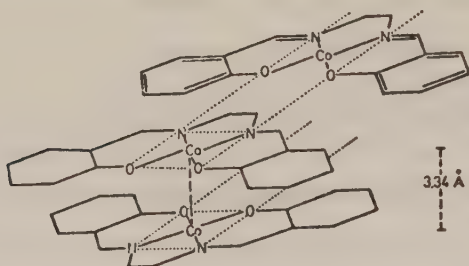


Fig. 3. Die Struktur des Co-SAD-Sauerstoffkomplexes.

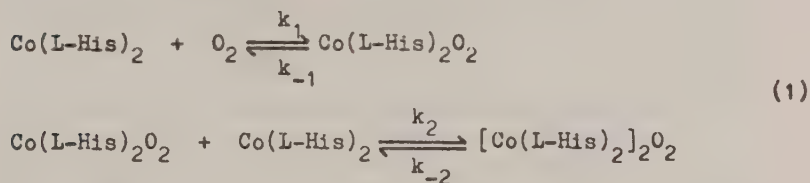
Die Aufnahme des Sauerstoffes im Festkörper ist exotherm und das Produkt ist diamagnetisch, was die 2:1-Stöchiometrie bestätigt. Das Freisetzen des Sauerstoffes aus SAD-Co-Addukt ist durch Erwärmen auf 80°C oder durch Lösen in Chloroform möglich. Die grosse Stabilität des SAD-Co-Adduktes im Festkörper gegen die irreversible Oxidation zu Co^{III} -Komplexen (nach z.B. 3000 cyclischen Oxygenierungen ist immer noch 50-prozentige Restaktivität vorhanden) ist mit der Penta-koordination des Co^{II} -Komplexes zu erklären. Da die Kobalt(III)-Komplexe fast ausschliesslich die Koordinationszahl 6 haben, besteht für das O_2 -Addukt keine Möglichkeit sich umzulagern, weil der 6. Ligand fehlt.

b./ Co^{II}-Komplexe mit Aminosäuren und Peptiden:

Der am besten untersuchte Aminosäure-Co^{II}-Komplex ist das Co^{II}-Histidin. Heoren und Burk ^{33,34} fanden bei diesem System in wässrigem Milieu die reversible Bildung binuklearer Sauerstoffaddukte. Die irreversible Oxidation zum Co^{III}-Komplex verlief bei Histidin sehr langsam; nach Stunden kann der Sauerstoff noch quantitativ freigesetzt werden.

Sano und Tanabe ³⁵ isolierten den Co^{II}-Histidin-Komplex und fanden, dass die O₂-Gruppe eine peroxo-ähnliche Struktur hat.

Wilkins ³⁶ untersuchte die Kinetik der Adduktbildung von Bis-(L-histidinato)-Kobalt(II) Komplex (Co(L-His)₂) und formulierte folgendes Reaktionsschema (1):



Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Stabilitätskonstante bestimmt. Bei 4°C beträgt $K_{12} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = 5,5 \cdot 10^{+8} \text{ M}^{-2}$

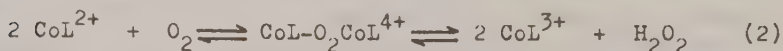
Mit der D-Form des Liganden ergaben sich keine Veränderungen.

Die Oxygenierung von Co^{II}-Peptid-Komplexen wurde vor allem am System Co^{II}-Glygly von Tanford und Mitarbeitern ³⁷ und von Michalidis und Martin ³⁸ untersucht. Das binukleare Sauerstoffaddukt ist reversibel und hat folgende Zusammensetzung:

$(\text{OH})(\text{glygly})_2\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{glygly})_2(\text{OH})^{2-}$. Der Zerfall zu mononuklearen Co^{III} -Komplexen ist aber im Vergleich mit Aminosäure-Systemen viel schneller. Nakon und Martell ^{39,40} stellten einen neuen reversiblen O_2 -Träger her - N,N,N'',N''-Diglycyl-ethylendiaminotetraessigsäure. Aufgrund der potentiometrischen Daten schliessen die beiden Autoren, dass die Koordination des Sauerstoffs an die Co^{II} -Atome durch Elektron-Transfer von Co^{II} zu O_2 zustande kommt. Das resultierende O_2 -Addukt ist dann als Co^{III} -Peroxokomplex anzusehen.

c./ Co^{II} -Komplexe mit Aminen und Polyaminen.

Wie schon erwähnt, bildet Co^{II} in amoniakalischen Lösungen ein binukleares Sauerstoffaddukt $(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5$. (Siehe auch ^{41,42,43}). Spätere Untersuchungen mit mehrzähligen Stickstoffliganden von Typ en (Aethylendiamin), dien (Diäthylentriamin), trien (Triäthylentetramin) und tetren (Tetraäthylpentamin) zeigten, dass die Sauerstoffaddukte nach der allgemeinen Reaktionsgleichung (2) entstehen und sich zu Co^{III} -Komplexen oxidieren ^{44,45}.



Eine interessante Gruppe bilden die $\text{Co}-\text{N}_4$ -Systeme (Komplexe

mit vier koordinierten N-Atomen)-z.B. Co(en)_2^{2+} , Co(trien)^{2+} - die in Bezug auf die irreversible Oxidation im Sinne der Gleichung (2) sehr stabil sind. Mäcke und Fallab ⁴⁶ erklären diese Stabilität mit einer doppelt-verbrückten Struktur des Adduktes durch eine zusätzliche $\mu\text{-OH}$ -Brücke.

Im Zusammenhang mit der Bildung, Reversibilität und Stabilität der Sauerstoffaddukten sind folgende Fragen zu beantworten:

-welche Faktoren bestimmen die Reaktivität eines Co^{II} -Komplexes gegenüber Sauerstoff ?

-Welche Voraussetzungen sind für die Reversibilität und für die Stabilität der O_2 -Addukte nötig ?

a./ Die Reaktionsfähigkeit der Kobalt-Komplexe gegenüber molekularem Sauerstoff hängt in der ersten Linie von der Donorstärke der in der Koordinationssphäre des Metalls gebundenen Ligandatome ab. Fallab ⁴⁷ hat vor Jahren als Bedingung zur Erreichung der nötigen Donorstärke die Koordination von mindestens drei Stickstoffatomen postuliert. Es hat sich jedoch gezeigt, dass auch 2-N-Systeme mit Phenolat- oder Carboxylat-Gruppen (z.B. N,N'-Bis-(o-hydroxybenzyl)-äthylendiamin ⁴⁸ oder Äthylendiamin-N,N'-diessigsäure ⁴⁹ genügende Ligand-Donorstärke besitzen, damit die Kobalt(II)-Komplexe gegenüber O_2 affin werden.

Andererseits sind die Systeme mit drei oder mehr N, bei welchen die Donorstärke der Liganden aus sterischen Gründen kleiner ist, gegenüber Sauerstoff nicht aktiv. Beispiele dafür stellen die Systeme $\text{Co}(1,1,7,7\text{-Tetraäthyl-diäthylentriamin})^{2+}$, $\text{Co}(1,1,10,10\text{-Tetraäthyl-triäthylentetramin})^{2+}$ und $\text{Co}(1,1,10,10\text{-Tetramethyl-triäthylentetramin})^{2+}$ dar ⁴⁹.

b./ Auch die Reversibilität der Metall-Sauerstoffbindung hängt von der Ligand-Donorstärke ab. Es zeigt sich am Beispiel der oben schon genannten Ir-Komplexe von Vaska ¹⁷, dass bei zu hoher Ligand-Donorstärke der Sauerstoff irreversibel gebunden ist. So ist der Chlorokomplex völlig reversibel, während der Jodokomplex den Sauerstoff irreversibel bindet. Ein weiteres Beispiel bringt der Vergleich von $(\text{NH}_3)_5\text{Co-O}_2\text{-Co}(\text{NH}_3)_5^{4+}$ mit $(\text{CN})_5\text{CoO}_2\text{Co}(\text{CN})_5^{5-}$. Der Aminokomplex ist bekanntlich reversibel, der Cyanokomplex gibt keinen O_2 ab, sondern zerfällt über einen mononuklearen Hydroxokomplex zu Co^{III} und H_2O_2 ^{50,51}. Eine grössere Stabilität gegen die irreversible Oxidation zeigen die bereits besprochenen N_4 -Systeme, die über eine zusätzliche $\mu\text{-OH}$ -Brücke koordiniert sind. Weitere Stabilisierung bringt die Einführung einer π -Akzeptor-Gruppe in die Koordinationssphäre des Metalls. So reagiert das System N,N' -Bis[4(5)-imidazolylmethyl]-äthylendiaminokobalt(II)- O_2 -Addukt etwa 10 mal langsamer zu Kobalt(III)-Komplexen als das analoge trien-

System ⁵². Umgekehrt beschleunigen die π -Donatoren die irreversible Oxidation ^{53,54,55}.

Eine prinzipielle Frage im Zusammenhang mit der Reversibilität und Stabilität der O_2 -Addukte ist die strukturelle Anordnung der O_2 -Gruppe:

Vlček ⁵⁶ schlägt auf Grund von MO-Berechnungen bei $(NH_3)_5Co-O_2-Co(NH_3)_5^{5+}$ vor, dass der O_2 -Ligand senkrecht zur Kobalt-Kobalt-Kernverbindungsline liegt und das paramagnetische Elektron sich delokalisiert in einem 4-Zentren-Molekülorbital befindet, welches aus den d_{yz} -Atomorbitalen der Co-Atome und dem π_y^* -Molekülorbital des Sauerstoffs gebildet wird.

Bayer ⁵⁵ schlägt dagegen analog zu H_2O_2 eine σ -Bindung der O_2 -Gruppe vor. Die roentgenographischen Untersuchungen von Schaefer ^{43,57} an $(NH_3)_5Co-O_2-Co(NH_3)_5^{5+}$ bestätigen die Hypothese von Bayer.

2. PROBLEMSTELLUNG.

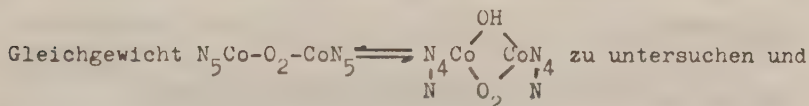
In den letzten Jahren wurde die Reaktivität der Co^{II} -Systeme mit drei- und vierzähligen Liganden intensiv untersucht. Durch Einbau von Pyridinringen in die Grundkörper Diäthylentriamin und Triäthylentetramin erwartete man infolge eines verstärkten σ -Donor und π -Akzeptor-Einflusses der Pyridin-Gruppe eine grössere Reversibilität und Stabilität der O_2 -Addukte. Bei den untersuchten Systemen (das Bis-(2-pyridylmethyl)-amin- Co-O_2 -System ⁵⁸ ist im Gegensatz zum dienicht reversibel; das 1,5-Bis-(2-pyridylmethyl)-äthylendiamin-System ⁵⁹ verhält sich ähnlich wie trien) konnte man jedoch keinen eindeutigen Einfluss der Pyridin-Gruppe feststellen.

Es war nun von grossem Interesse, den Einfluss des Pyridin-N als funktionelle Gruppe von fünfzähligen Chelaten zu ermitteln. Parallel zum Co^{II} -Tetraäthylenpentamin-System ⁶⁰ untersuchten wir daher in dieser Arbeit die Systeme Co^{II} -1,7-Bis(2-pyridylmethyl)diäthylentriamin und Co^{II} -1,7-Bis(6-methyl-2-pyridylmethyl)-diäthylentriamin.

Ueber Kobalt-Komplexe mit fünfzähligen Polyaminliganden ist nur wenig Tatsachenmaterial vorhanden. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, solche Liganden zu synthetisieren und die Kobaltkomplexe auf ihre Affinität gegenüber Sauerstoff, sowie die Reversibilität und Stabilität der Sauerstoffaddukte

zu untersuchen.

Aufgrund der möglichen sterischen Effekte bei der Koordination des Pyridinrings bietet sich eine Möglichkeit, das



daraus eventuelle Erkenntnisse über die stabilisierende Wirkung der $\mu\text{-OH}$ -Brücke zu erhalten (vergl. ⁶¹).

Ausgehend von Ergebnissen der kinetischen Messungen sollen mögliche Reaktionsfolgen, welche die Bildung eines eventuellen Sauerstoffadduktes erklären können, vorgeschlagen werden.

Im weiteren interessierten wir uns für Reversibilität und Stabilität* dieser Addukte im Sinne der Gleichung (2).

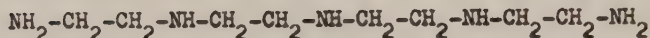
Ganz allgemein war das Ziel der vorliegenden Arbeit, neues Tatsachenmaterial zu erhalten, welches Aufschluss über die Reaktivität der Kobalt-Komplexe mit fünfzähligen Amino-chelaten gegenüber molekularem Sauerstoff geben soll.

* Der Begriff soll in der vorliegenden Arbeit im kinetischen Sinne bezüglich der Dissoziation zu den Ausgangskomponenten einerseits und der irreversiblen Bildung von Co^{III} und Peroxid anderseits verstanden werden.

3. SYNTHETISCHER TEIL.

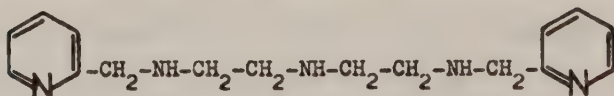
3.1. Die Liganden und die für sie verwendeten Abkürzungen.

I. tetren



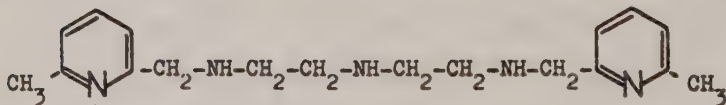
Tetraäthylenpentamin

II. dpdien



1,7-Bis-(2-Pyridylmethyl)-diäthylentriamin

III. dldien



1,7-Bis-(6-methyl-2-pyridylmethyl)-diäthylentriamin

3.2. Allgemeines zu den Ligand-Synthesen.

tetren [I] ist als freie Base käuflich; die Liganden [II] und [III] sind in der Literatur nicht beschrieben. Allerdings sind analoge, Pyridinringe enthaltende vier- und dreizählige Liganden wie 1,5-Bis-(2-pyridylmethyl)-äthyldiamin und Di-(2-pyridylmethyl)-amin bekannt ^{64,63}.

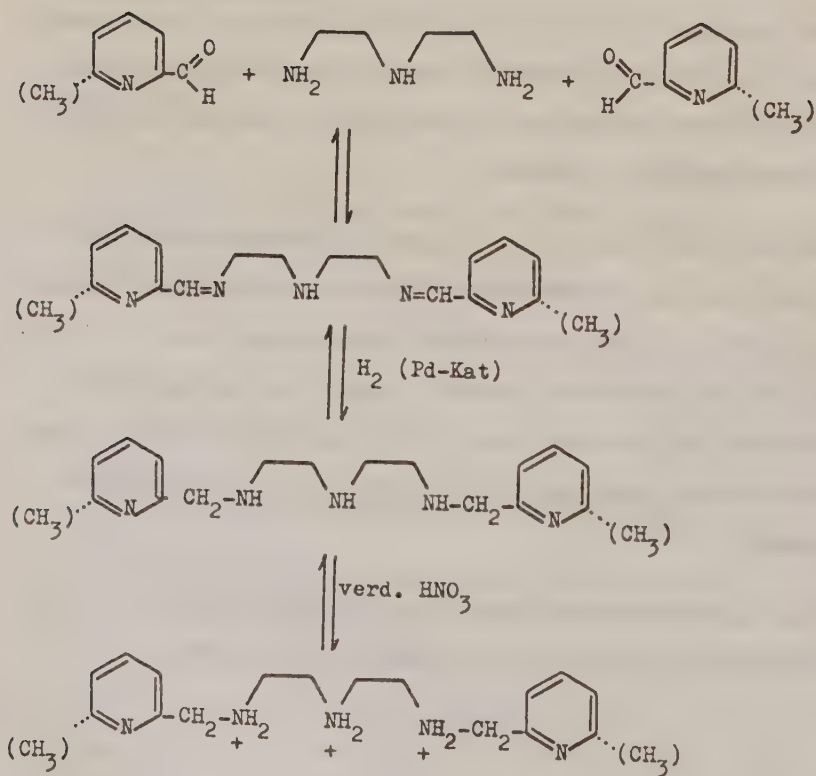
Die Liganden [II] und [III] synthetisierten wir durch Umsatz von dien mit den entsprechenden Aldehyden und anschliessende katalytische Hydrierung der Schiffischen Base, was keinerlei Schwierigkeiten bereitete.

tetren verwendeten wir in Form seines Pentahydrochlorids ⁶⁰, dpdien und dldien als Trihydronitrate. Bei letzteren gelang es nicht, die Pentahydronitrate herzustellen, weil die beiden Pyridinstickstoffe nur schwach basisch sind und die vollständige Protonierung daher Schwierigkeiten bereitete. Unter drastischen Bedingungen (konz. HNO_3) wurde der Ligand oxidiert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Ciba-Geigy AG, Basel, Dr W. Padowetz, durchgeführt.

3.3. Reaktionsschema.

Die Synthesewege für II und III kann man durch folgendes Schema beschreiben:



3.4. Experimentelles zu den Ligandsynthesen.

Substanzen:

Pyridinaldehyd (Fluka, puriss.) vor Gebrauch frisch destilliert, b.p. 68-69°C bei 57 Torr.

Diäthylentriamin (dien), Fluka, puriss.

6-Methylpyridin-2-aldehyd, Camag, pur.

HNO₃, Merck, pA.

I. Herstellung des 1,7-Bis-(2-pyridylmethyl)-diäthylentriamin (dpdien).

Zu einer Lösung von 10,4 g dien (0,1 Mol) in 200 ml 96-proz. Aethanol wurde während 2 Std. unter Kühlung in Eiswasser 25 g (0,22 Mol) Pyridinaldehyd zugetropft. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde anschliessend 3 Std. stehengelassen. Die Lösung wurde mit weiteren 200 ml Aethanol versetzt und nach Zugabe von 2 g Katalysator (10-proz. Pd auf Aktivkohle) bei Zimmertemperatur unter 740 Torr Druck hydriert. Während 3,5 Std. wurden 6,5 l H₂ verbraucht. Nach der Entfernung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeengt. Es entstand eine gelbe sirupöse Lösung von dpdien. Unter Kühlung in Eiswasser wurde die freie Base von

dpdien mit einer stöchiometrischen Menge (berechnet für dpdien . 3HNO_3) von 8-proz. HNO_3 versetzt. Zur Reinigung wurde das Gemisch dreimal mit je 150 ml Aether extrahiert. Nachdem die wässrige Phase am Rotationsverdampfer eingeeengt worden war, kristallisierte das Rohprodukt beim Abkühlen aus. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser wurde die Substanz rein erhalten.

Ausbeute 6 g, weisse schuppige Kristalle vom Smp. $185-186^\circ\text{C}$. Zur Analyse wurde 48 Std. an Hochvakuum getrocknet.

dpdien . 3HNO_3	Ber. C 40,5	H 5,5	N 23,6 %
$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_8\text{O}_9$	Gef. C 40,2	H 5,5	N 23,3 %

II. Herstellung des 1,7-Bis-(6-methyl-2-pyridylmethyl)-diäthylentriamin (dldien).

Zu einer Lösung von 12,2 g (0,1 Mol) 6-Methylpyridin-2-aldehyd in 80 ml Aethanol wurden unter Kühlung 5,55 g (0,05 Mol) dien in 30 ml Aethanol zugetropft. Das orangefarbene Reaktionsgemisch wurde vier Stunden bei 80°C unter Rückfluss gehalten und nach Zusatz von 2 g Katalysator (10% Palladium auf Aktivkohle) bei Zimmertemperatur unter 740 Torr Druck hydriert. Während 2,5 Std. wurden 2,075 l H_2 verbraucht. (Theorie 2,34 l). Es wurde noch zwei weitere Stunden hydriert und das Reaktionsgemisch vom Katalysator abfiltriert. Lösungsmittel und

Überschüssiges dien wurden am Vakuum entfernt. Das zurückgebliebende Oel wurde mit 100 ml Aethanol verdünnt, mit einer auf das Trihydronitrat berechneten Menge 8-proz. HNO_3 versetzt und kristallisiert. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Aethanol/Wasser war die Substanz rein.

Weisse schuppige Kristalle vom Smp. $194-194,5^\circ\text{C}$. Zur Analyse wurde am Hochvakuum während 56 Std. getrocknet.

ddien . 3HNO_3	Ber. C 43,03	H 6,02	N 22,3 %
$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_9\text{N}_8$	Gef. C 42,74	H 6,03	N 22,45 %

4. BESTIMMUNG DER GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN DER Co^{II} -KOMPLEXE.

4.1. Allgemeines.

Zur Bestimmung der Massenwirkungskonstanten von Metallkomplexen mit basischen Liganden wie Aminen bietet sich in der pH-metrischen Verfolgung der Komplexbildung mittels einer Glaselektrode ein universales Verfahren an. Die so erhaltenen Daten können auf verschiedene Weise ausgewertet werden. In den grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiet ^{65,66,67}, in denen einfache Systeme untersucht wurden, wurden vor allem graphische Methoden verwendet. Sobald aber in einer Lösung

mehrere Partikel vorliegen und sich mehrere Gleichgewichte überlagern, ist die Berechnung der entsprechenden Massenwirkungskonstanten kompliziert und mit einem grossen Rechenaufwand verbunden, so dass sie heute meistens mit Hilfe von Digitalcomputern ausgeführt wird.

Computerprogramme zur Berechnung von Massenwirkungskonstanten sind in grosser Zahl in der Literatur erwähnt. Die Entwicklung geht dahin, Programme auszuarbeiten, die möglichst allgemein gehalten und zur Berechnung ganz verschiedenartiger Gleichgewichte geeignet sind.

Die von uns verwendeten Computerprogramme zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten wurden von Kaden und Zuberbühler⁶⁸ unter dem Namen "Variat" entwickelt. Sie sollen im folgenden kurz erläutert werden:

Das in FORTRAN-V geschriebene Programm "VARIAT" besteht aus zwei Teilen: einem fixen Teil, dem Hauptprogramm und einem variablen Teil, dem Unterprogramm. Aufgrund der Titrationskurven werden bestimmte Partikeln der allgemeinen Zusammensetzung $M_a M'_b L_c L'_d H_z$ ($a, b, c, d \geq 0$), die wahrscheinlich scheinen, postuliert und deren Bildungskonstanten abgeschätzt. Die entsprechenden Massenwirkungsbeziehungen werden im Unterprogramm aufgestellt und aus den Titrationsdaten und den geschätzten Konstanten der theoretische Basenverbrauch berechnet.

Im Hauptprogramm werden die geschätzten Konstanten in den entsprechenden pH-Bereichen variiert, und die Quadratsumme (QS) der relativen Differenzen (bezogen auf den Äquivalenzpunkt (EQ)) zwischen experimentellen (OH) und berechnetem (OH_B) Basenverbrauch für jeden Kurvenpunkt berechnet.

$$QS = \text{Min} = \sum_{n=1}^m \left[\frac{OH_n - OH_{Bn}}{EQ} \right]^2 \quad (3)$$

Als beste Konstanten werden diejenigen betrachtet, für welche die Quadratsumme für die Differenz von (OH) und (OH_B) zu einem Minimum wird. Die so erhaltenen "besten Konstanten" werden dann zur Berechnung der Partikelverteilung verwendet.

4.2. Experimentelles.

Die Komplexbildung der Liganden II und III wurde in wässriger Lösung bei verschiedenen Co:Ligand-Verhältnissen gemessen.

Bei allen Titrationen wurde die Ionenstärke durch Zugabe von KNO₃ (Merck p.A.) auf 0,2 eingestellt.

Die Temperatur wurde bei $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

Für alle Messungen wurde ein Compensator E 388 mit Dosimat, als Messkreis die Glaselektrode und die Silber-Silberchlorid Referenzelektrode der Firma Metrohm verwendet.

Als Kobalt(II)-Salz wurde $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.A.) verwendet.

Titriert wurde mit 0,2N NaOH (Titrisol, Merck), welche mit Sauerstoff- und Kohlensäurefreiem Wasser hergestellt worden war. Der genaue Titer wurde durch mehrere Titrationsen mit verschiedenen Einwaagen von Oxalsäure (Merck, p.A.) ermittelt.

Um die zu titrierenden Lösungen völlig O_2 - frei halten zu können, wurde vor Beginn der Titration während 15 Minuten 99,99-proz. Stickstoff (Carba AG, Basel), der zusätzlich noch durch Vanadium(II)-Lösungen geleitet worden war, durch die Lösungen gepert. Während der Titration wurde Stickstoff auf die Oberfläche der Lösung geleitet.

Die mathematische Analyse wurde auf einem Digitalcomputer UNIVAC 1108 der Firma Sandoz AG, Basel durchgeführt; der Firma sei an dieser Stelle dafür bestens gedankt.

4.3. Bestimmung des Ionenproduktes von Wasser.

20ml 10^{-2}M HCL (Titrisol, Merck) wurde in 0,2M KNO_3 Lösung bei 25°C mit NaOH (Titrisol, Merck) titriert.

Resultat: $\text{pK}_\text{W} = 13,75$

4.4. Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten der freien Liganden.

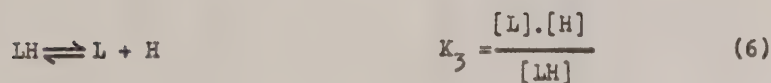
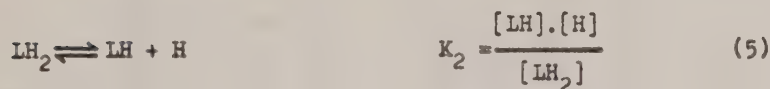
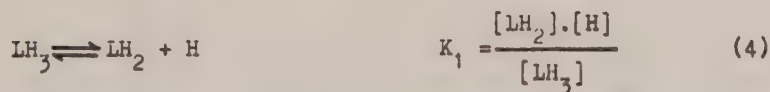
Versuchsbedingungen:

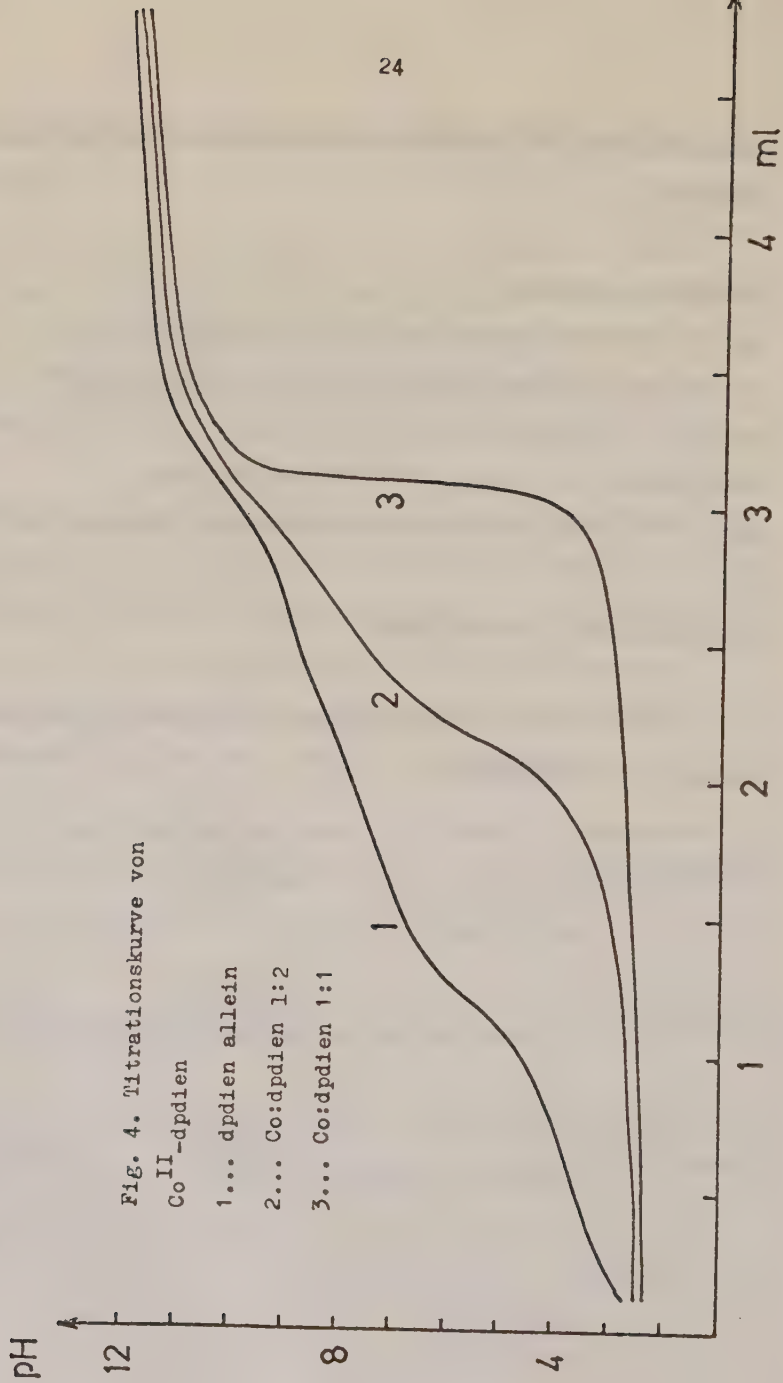
Bei den Messungen wurden die Konzentrationen der beiden von uns untersuchten Liganden dpdien und dldien gleich gewählt. Die Ligandkonzentration betrug jeweils $10^{-2}M$, das Gesamtvolumen am Anfang der Titration war 20ml.

Fig. (4,5) präsentieren die experimentellen Titrationskurven

Definition der Gleichgewichte:

Die Trihydronitrats von dpdien und dldien sind als dreiprotonige Säuren anzusehen.





pH

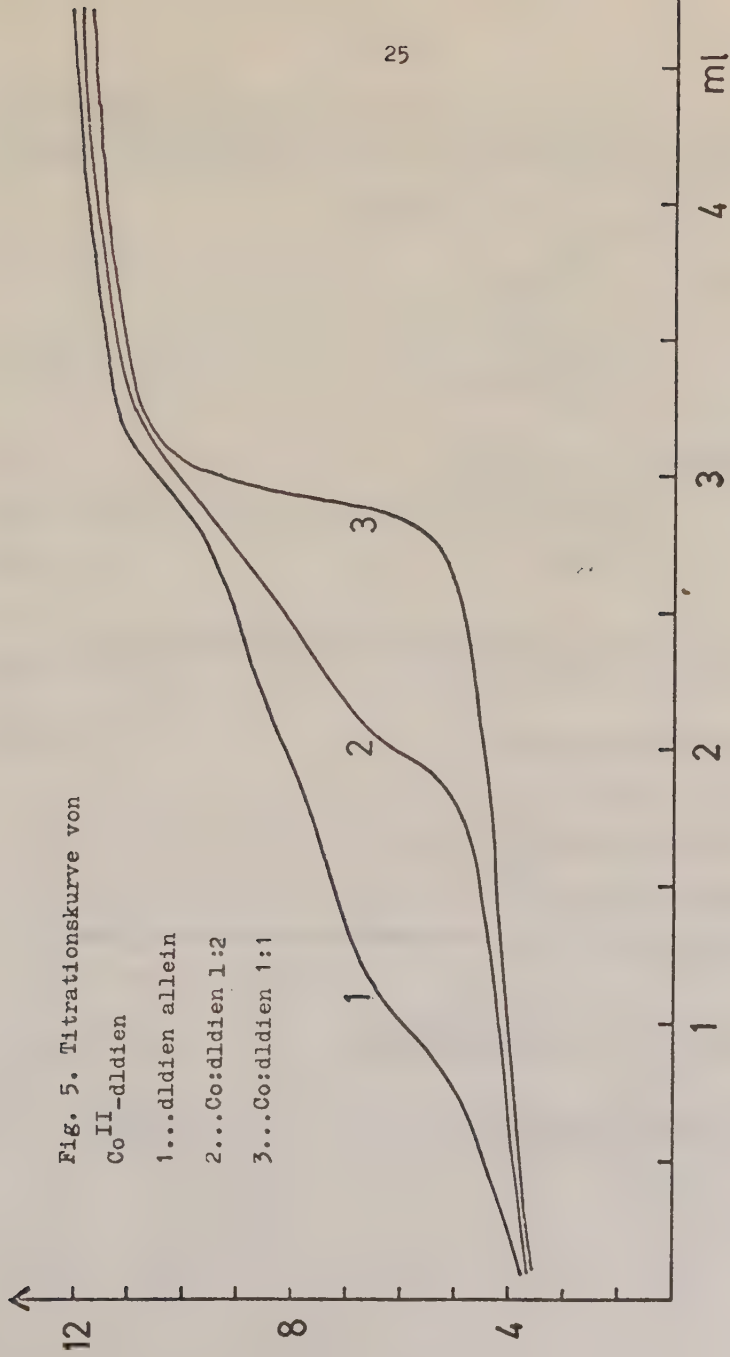


Fig. 5. Titrationskurve von

 Co^{II} -dldien

1...dldien allein

2...Co:dldien 1:2

3...Co:dldien 1:1

Als " beste Konstanten " wurden die folgenden ermittelt:
 Es wird in jedem Fall der negative Logarithmus der Säure-
 dissoziationskonstante angegeben.

$$\text{dpdien} \quad \text{pK}_1 = 4,016$$

$$\text{pK}_2 = 7,167$$

$$\text{pK}_3 = 8,970$$

$$\text{dldien} \quad \text{pK}_1 = 4,456$$

$$\text{pK}_2 = 7,230$$

$$\text{pK}_3 = 9,009$$

4.5. Bestimmung der Komplexdissoziationskonstanten.

Versuchsbedingungen:

$$\text{Co} : \text{L} = 95 : 100$$

$$\text{Co}^{2+} = 8,68 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

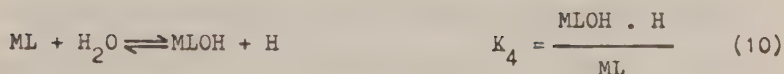
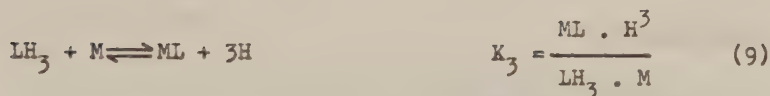
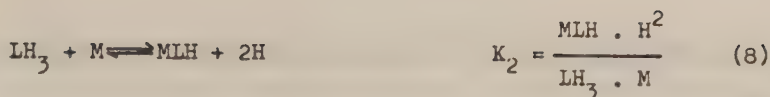
$$\text{Ligand} = 9,31 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$\text{Totalvolumen } 21,9 \text{ml, Temperatur } 25^\circ \text{C, } I = 0,2 (\text{KNO}_3)$$

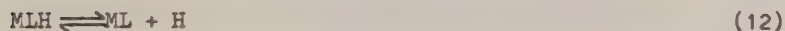
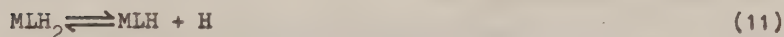
Definition der Gleichgewichte:



$$K_1 = \frac{\text{MLH}_2 \cdot \text{H}}{\text{LH}_3 \cdot \text{M}} \quad (7)$$



Es hat sich als sinnvoll erwiesen, die Gleichgewichte (8), (9) nicht durch weitere Dissotiation des Produktes MLH_2 zu definieren,



weil die $[\text{MLH}_2]$ im ganzen pH-Bereich nicht grösser als $9 \cdot 10^{-8}\text{M}$ und die $[\text{MLH}]$ nicht grösser als $3 \cdot 10^{-9}\text{M}$ ist. Die Berechnung der Einzelbildungskonstanten nach Schema (11), (12) würde mit einem relativ grossen Fehler belastet.

Als beste Konstanten resultieren:

$\text{Co}(\text{dpdien})^{2+}$: $\text{pK}_1 =$ nicht definiert	$\text{Co}(\text{dldien})^{2+}$: $\text{pK}_1 =$ nicht definiert
$\text{pK}_2 =$ nicht definiert	$\text{pK}_2 = 6,630$
$\text{pK}_3 = 5,310$	$\text{pK}_3 = 10,272$
$\text{pK}_4 = 11,609$	$\text{pK}_4 = 11,507$

5. REAKTIVITAET DER Co^{II} - KOMPLEXE GEGENUEBER MOLEKULAREM O_2 .

5.1. Reagenzien.

Die Lösungen wurden aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.A.) und zweimal destilliertem Wasser hergestellt. Die genaue Konzentration wurde durch Titrationen mit Komplexon III (Siegfried) bestimmt.

Als Grundelektrolyt wählten wir KNO_3 -Lösung (Merck p.A.).
der Ionenstärke 0,1.

Stickstoff - 99,99-proz. (Carba AG Basel)

Als Puffer verwendeten wir:

pH 6-7 2,6-Lutidin (Fluka)

pH 7-8 2,4,6-Collidin (Fluka)

pH 8-10,2 Borat

pH $> 11,2$ Borat + NaOH bzw KOH (Merck p.A.)

Pufferstandardlösungen: pH-4; pH-7; pH-9 (Metrohm)

5.2. Messmethoden.

Die Spektren der Sauerstoffaddukte und die kinetische Verfolgung der Autoxidation wurden am Spektrophotometer CARRY 14 oder Varian Technotron 635 mit Perkin-Elmer-Schreiber gemessen.

Die Bildungsreaktionen wurden mit Hilfe der Stopped - Flow - Technik an einem Durrum-Gibson-Stopped-Flow-Spektrophotometer D110 untersucht.

Die Kobalt(II) - Sauerstoff-Stöchiometrie und die Reversibilitätsmessungen wurden an einem Oxygraph mit einer O_2 - spezifischen Elektrode durchgeführt.

Das Freisetzen von Protonen wurde potentiometrisch gemessen mittels eines kombinierten Gerätes der Firma Metrohm, bestehend aus: pH-Meter E 510, Impulsomat E 373, Dosimat E 364 und kombinierter Glaselektrode.

Bei allen Messungen wurde die Temperatur mit Hilfe eines HAAKE - Präzisionsthermostaten konstant gehalten.

5.3. Stöchiometrie des Kobalt(II) - Sauerstoffadduktes.

5.3.1. Das Verhältnis Co : Ligand.

Es wurden Stammlösungen von $Co(NO_3)_2$ und $dppien$ der Konzentration $2 \cdot 10^{-3} M$ in 0,1M Lutidin-Puffer und 0,2M KNO_3 hergestellt. Die luftgesättigten Lösungen, in denen bei konstanter Totalkonzentration $[Co^{2+}] + [Ligand]$ das Verhältnis $[Co^{2+}] / [Ligand]$ variiert wird, wurden bei verschiedenen pH-Werten spektrophotometrisch untersucht.

Resultat:

Durch Auftragen der maximalen Extinktion $E_{\max}$ des Absorptionsspektrums gegen das entsprechende $[\text{Co}] / [\text{Ligand}]$ - Verhältnis erhalten wir eine Kurve, die stets ein Maximum beim Verhältnis $[\text{Co}^{2+}] / [\text{Ligand}] = 1 : 1$ aufweist. Dieses Resultat gilt für beide Liganden dpdien und dldien. In Fig. 6 ist nur das dpdien-System gezeigt.

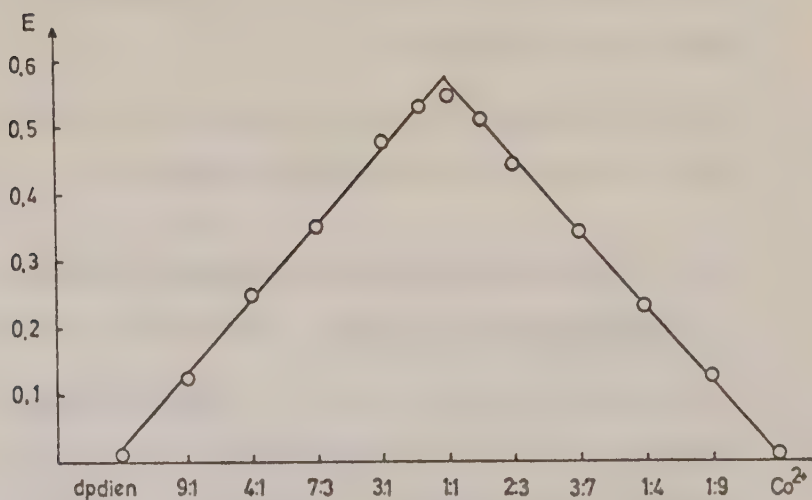


Fig. 6. Job-Serie dpdien -Co^{II}.

5.3.2. Das Verhältnis Kobalt -Sauerstoff.

Experimentelles:

Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Kobalt und Sauerstoff wurde im pH-Bereich 7,8 - 11,2 am Oxigraphen untersucht. In einem Messgefäß von bekanntem Volumen wurde eine $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Lösung von dpdien bzw. dldien in 10^{-1}M Boratpuffer der Ionenstärke $0,1 (\text{KNO}_3)$ vorgelegt. Die Ligandlösung wurde mit Luft gespült und auf $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$ thermostatisiert. In einer luftgesättigten wässrigen Lösung von 25°C beträgt die Sauerstoffkonzentration $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/Lit.}$ ⁶⁹ Mit Hilfe einer Mikrometerschraube wurde eine bekannte Menge $10^{-1} \text{M Co}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung eingespritzt und der Sauerstoffverbrauch bis zu einem konstanten Endwert verfolgt.

Resultate:

Für das System dpdien wurde ebenso wie bei tetren (vergl. ⁶⁰) $\frac{1}{2}$ Mol Sauerstoff pro Mol Kobalt(II) - Komplex verbraucht, d.h. die Sauerstoffaddukte sind binukleare Partikel. Die erhaltene Oxigraph-Kurve von Co^{II} - dpdien System ist in Fig. 7 wiedergegeben. Beim System Kobalt(II) - dldien entsprach der beobachtete Sauerstoffverbrauch keinem einfachen stöchiometrischen Co-O_2 Verhältnis und der Reaktionsverlauf der O_2 -aufnahme war kompliziert. Die Oxigraphkurven zeigten nach einem anfänglichen steilen Abfall (20-60 sec) eine deutliche Abflachung, die sich über Stunden erstreckte.

Der Verlauf und die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme hängt vom pH und Co:L-Verhältnis ab. Fig. 8 zeigt die O_2 -Aufnahme vom Co:dien-Verhältnis. Der Endwert war schlecht reproduzierbar und entsprach einem Co: O_2 Verhältnis ca. 1:1,2-1,5. Dieser Verlauf wurde als Ligand-Oxidation interpretiert. Aus diesem Grund wurde das Kobalt(II)-dien-System nicht weiter untersucht.

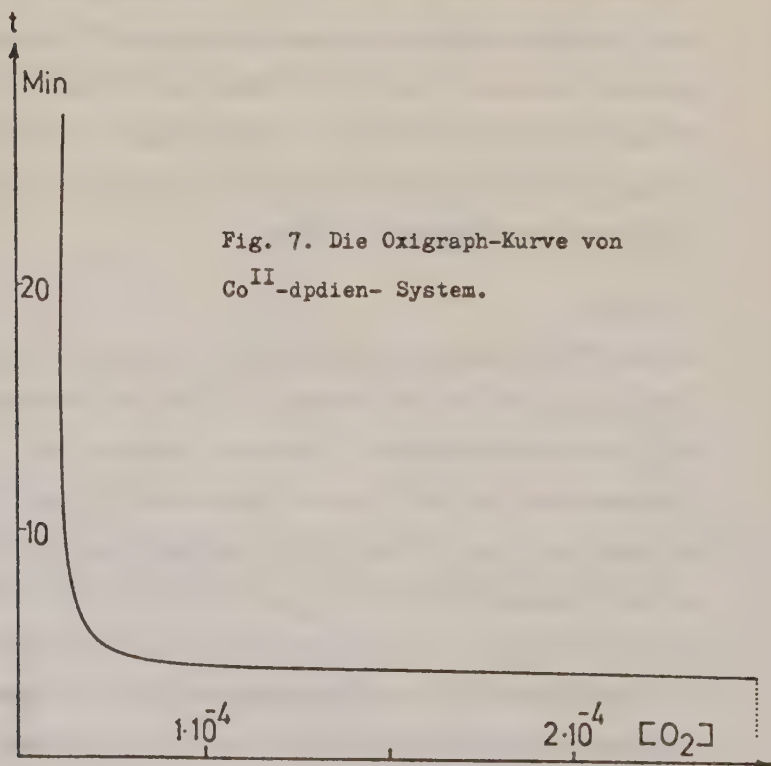


Fig. 7. Die Oxigraph-Kurve von Co^{II} -dien- System.

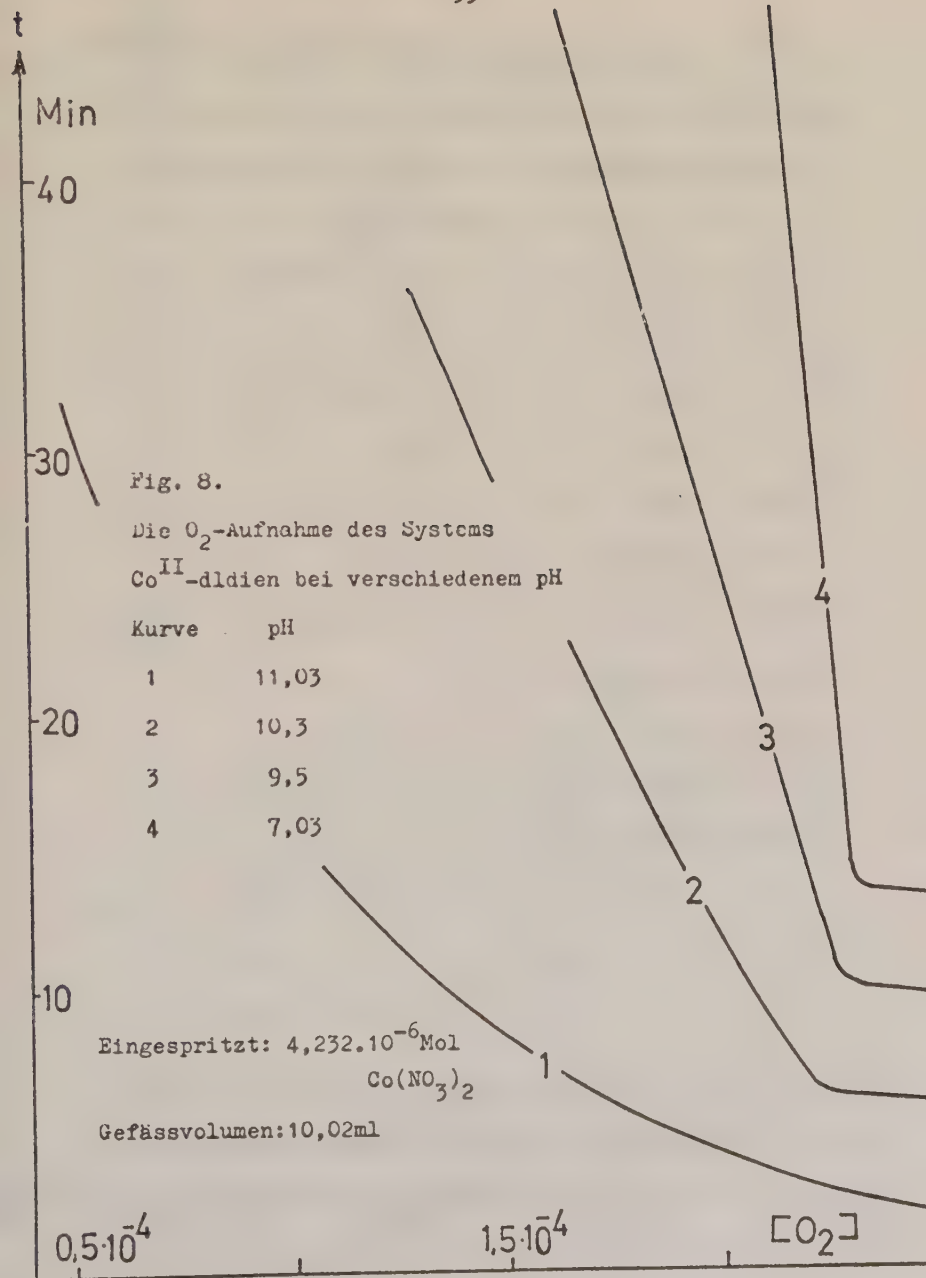


Fig.9.

Die O_2 -Aufnahme des Systems
 Co^{II} -aldien bei verschiede-
 nem Co:L Verhältnis.

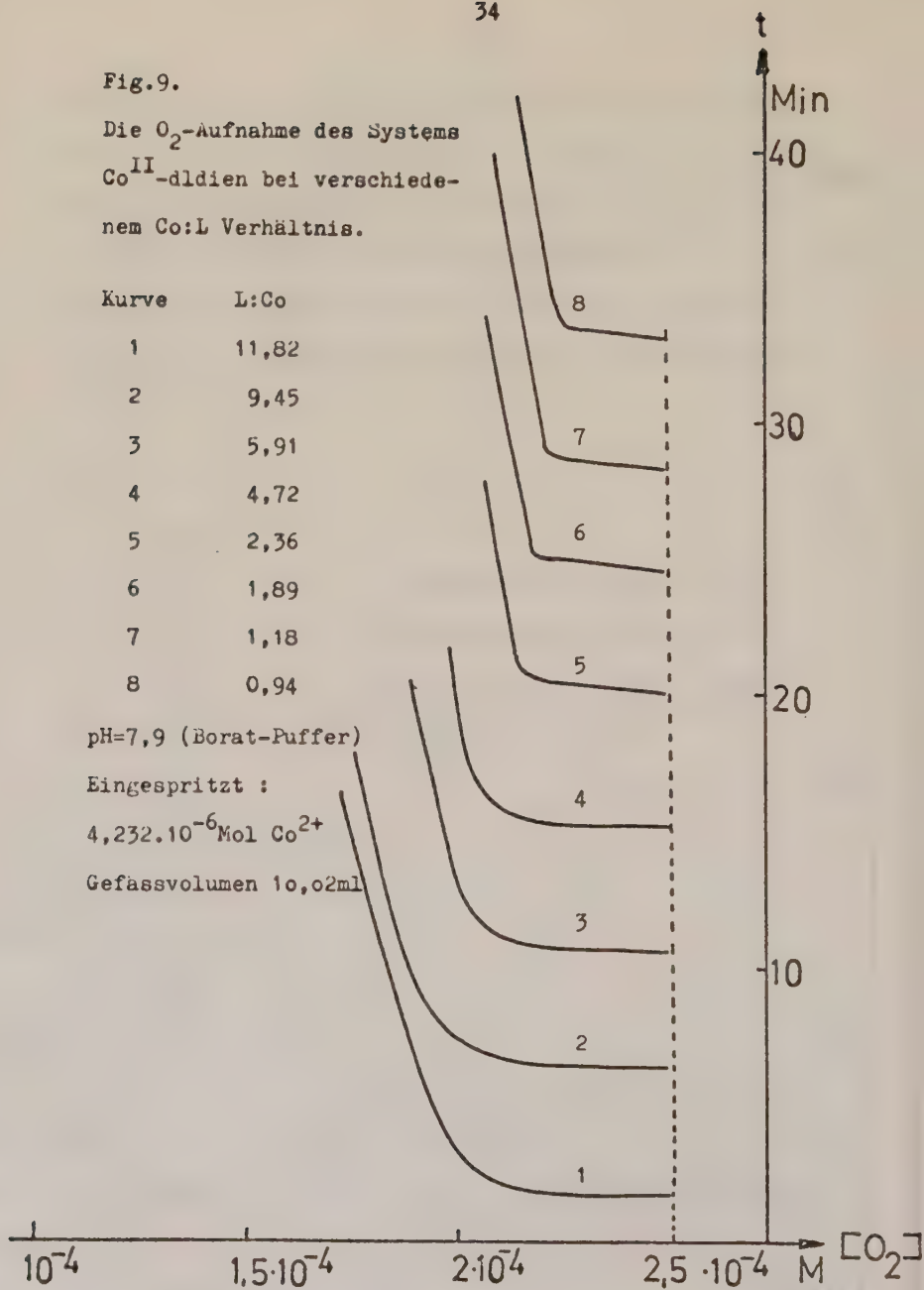
Kurve	L:Co
1	11,82
2	9,45
3	5,91
4	4,72
5	2,36
6	1,89
7	1,18
8	0,94

pH=7,9 (Borat-Puffer)

Eingespritzt :

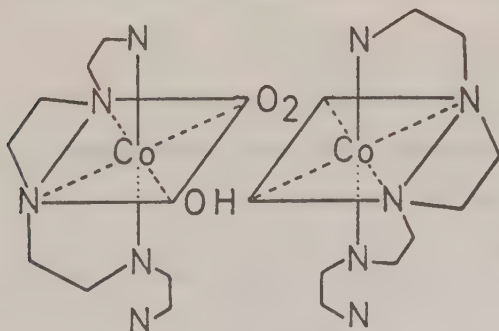
$4,232 \cdot 10^{-6}$ Mol Co^{2+}

Gefassvolumen 10,02ml

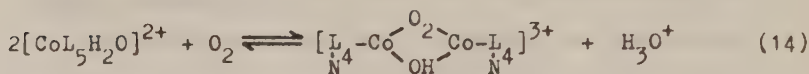
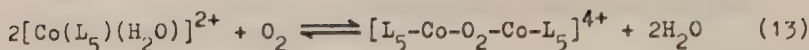


5.3.3. Das Verhältnis Kobalt(II) - Protonen.

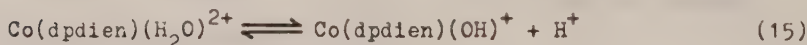
Bei der Bestimmung der Kobalt(II)-Protonen-Stöchiometrie im dpdien-System ist die Frage zu entscheiden, ob der potenziell fünfzählige Ligand wirklich vollständig koordiniert. Die Versuche mit Kalottenmodellen zeigten, dass bei der Koordination des fünften Stickstoffatoms eine Spannung des Chelatrings auftritt. Wenn die Koordination des fünften Stickstoffatoms behindert ist, so ist die Bildung einer μ -OH-verbrückten Partikel zu erwarten, wie das am Beispiel der "echten" vierzähligen Systemen ⁵³ oder $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N,N'-Bis-(2-pyridylmethyl)-äthylen-diamin}$ ⁵³ oder $\text{Co}^{\text{II}}\text{-N,N'-Bis(o-hydroxybenzyl)-äthylendiamin}$ ⁵⁹ gezeigt wurde.



Für die Primärreaktion zwischen $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpdien})$ und Sauerstoff gibt es demnach folgende möglichen Reaktionswege (13), (14):



Bei hohem pH müssen wir die Hydrolyse des $\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_5)(\text{H}_2\text{O})$ (15) berücksichtigen. Die Gleichgewichtskonstante wurde in Kap. 4.5. für Co^{II} -dpdien bestimmt zu $\text{pH} = 11,609$. Wenn die hydrolysierte Partikel Co^{II} dpdien (OH) mit Sauerstoff reagiert (analog (13) oder (14)), wird die entsprechende Menge OH^- freigesetzt.



Experimentelles:

Die Bildung des Sauerstoffadduktes wurde bei verschiedenem pH am Potentiostat verfolgt und die Menge der freigesetzten Protonen bzw. OH^- bestimmt.

Reagenzien:	$2,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dpdien	$\text{I} = 0,1 (\text{KNO}_3)$
	10^{-2}M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	$\text{I} = 0,1 (\text{KNO}_3)$
	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ HCl	
	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ NaOH	beide Titrisol Merck

10ml $2,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dpdien + 10ml Wasser wurden mit 2N NaOH auf das gewünschte pH eingestellt. Um aus der Lösung O_2 zu

entfernen, wurde während 15 Min Stickstoff durch die Lösung geperlt. Nach Zugabe von sauerstofffreiem 2,5ml $10^{-2}\text{M Co(NO}_3)_2$ wurde die Lösung während drei Min. mit Sauerstoff gespült. Die dabei freigesetzten resp. verbrauchten Protonen wurden mit $2,5 \cdot 10^{-2}\text{N NaOH}$ resp. HCl titriert. Dies wurde mehrmals im pH-Bereich 8,5-11,7 durchgeführt. Die Temperatur wurde auf $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

Resultate:

Im ganzen von uns untersuchten pH-Bereich konnten wir kein Freisetzen von Protonen feststellen.

Bei höherem pH stimmt die Menge der verbrauchten Protonen bzw. freigesetzten OH^- -Ionen mit dem stöchiometrischen Wert nach Gleichung (13) überein.

pH 10,96	Theor. Menge des freigesetzten OH^- ...	$3,95 \cdot 10^{-6}$
	nach (13) und (15)	Mol/l
	Experimentell festgestellter Wert ...	$3,75 \cdot 10^{-6}$
		Mol/l
pH 11,66	Theorie (nach (13) und (15)	$1,09 \cdot 10^{-5}$
		Mol/l
	Experiment	$1,02 \cdot 10^{-5}$
		Mol/l

Daraus schliessen wir, dass dpdien keine $\mu\text{-OH}$ -verbrückten Sauerstoffaddukte bildet, und der Ligand über alle fünf Stickstoffe koordiniert ist.

5.4. KINETIK DER BILDUNG VON $(\text{Co})_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2$.

5.4.1. Allgemeines

Ein möglicher Weg, die Reaktionsordnung der einzelnen Reaktanden zu bestimmen, ist, bei der Verfolgung des Reaktionsablaufes die Konzentration jeweils eines Reaktionsteilnehmers zu variieren, unter Konstanzhaltung der anderen an der Reaktion teilnehmenden Partikeln. Aus den so gefundenen Ergebnissen kann man ein experimentelles Zeitgesetz aufstellen, das Hinweise auf den Reaktionsmechanismus liefert. Die Bildungsreaktion des Kobalt(II)-dpdien-Sauerstoffadduktes hat sich als sehr schnell erwiesen und diese Tatsache wurde entscheidend bei der Wahl der Messmethode. Die kinetische Verfolgung der Sauerstoffkonzentration in der Lösung mittels einer O_2 -spez.-Elektrode war nicht möglich, weil die Halbwertszeit der Reaktion, wenn die Komplex- bzw. die Sauerstoffkonzentration von der Größenordnung 10^{-4}M war, kleiner wurde, als der apparativ bedingte Grenzwert von 20-30 sec, der durch Diffusion des Sauerstoffs durch die Membrane der Elektrode bedingt ist.

Das Sauerstoffaddukt ist durch eine starke Ladungs-Transfer-Absorptionsbande mit einem Maximum bei 322nm und einem ϵ -Wert $1,28 \cdot 10^4$ charakterisiert (siehe Kap. 5.6.).

Wir entschlossen uns deshalb, das Entstehen dieser Bande mit Hilfe der Stopped-Flow Technik zu verfolgen.

5.4.2. Auswertung der Daten.

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung in bezug auf die verschiedenen Reaktionsteilnehmer wählten wir die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten als Funktion der Ausgangskonzentrationen ⁷¹. Diese haben wir in den meisten Fällen mit Auswertung der ganzen Kurve kombiniert.

Im folgenden sollen diese Methoden kurz erläutert werden:

Für das Geschwindigkeitsgesetz der Art

$$v = \frac{d[x]}{dt} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot \dots \quad (16)$$

erhält man durch logarithmieren:

$$\log v = \log k + a \cdot \log [A] + b \cdot \log [B] + c \cdot \log [C] \dots \quad (17)$$

Gleichung (17) ist nun diejenige einer Geraden ($y = mx + b$), wenn $\log v$ gegen $\log [A]$, $\log [B]$ oder $\log [C]$ usw. aufgetragen wird, vorausgesetzt dass die Grössen $[B]$, $[C]$ usw. konstant gehalten werden, wenn z.B. gegen $\log [A]$ aufgetragen wird.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit erfolgt graphisch, durch Anlegen einer Tangente an die Reaktionskurve. Das gleiche Verfahren gilt für die Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit v_0 .

Aus den spektrophotometrischen Reaktionskurven (E gegen t) ergibt sich unter Berücksichtigung des Lambert-Beer'schen Gesetzes für die Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = (dE/dt)_0 \cdot 1/\epsilon \cdot d$. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration muss man in jeweils wenigstens zwei Experimenten mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen eines Reaktionspartners, z.B. $[A_0]$ bei konstanten $[B_0], [C_0]$, die Reaktionsgeschwindigkeiten messen.

5.4.3. Ligandabhängigkeit.

Luftgesättigte Lösungen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und dpdien wurden unter konstantem pH und $[\text{Co}^{2+}]$ in einer "stopped flow" Apparatur gemischt und die Extinktion bei 330 nm verfolgt.

Lösungen: A... $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

B... dpdien $\cdot 3\text{HNO}_3$ variiert zwischen $3 \cdot 10^{-3} - 10^{-5} \text{ M}$

A und B in Collidinpuffer 0,1M, pH 7,93 - 7,98

Temperatur 20°C .

Resultat:

Durch Auftragen von $\log v_0$ gegen $\log [\text{dpdien}]_{\text{tot}}$ erhalten wir eine Gerade mit der Steigung $m=1$ (Fig. 10). Die Geschwindigkeit der Bildung von $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2$ ist direkt proportional der dpdien-Konzentration.

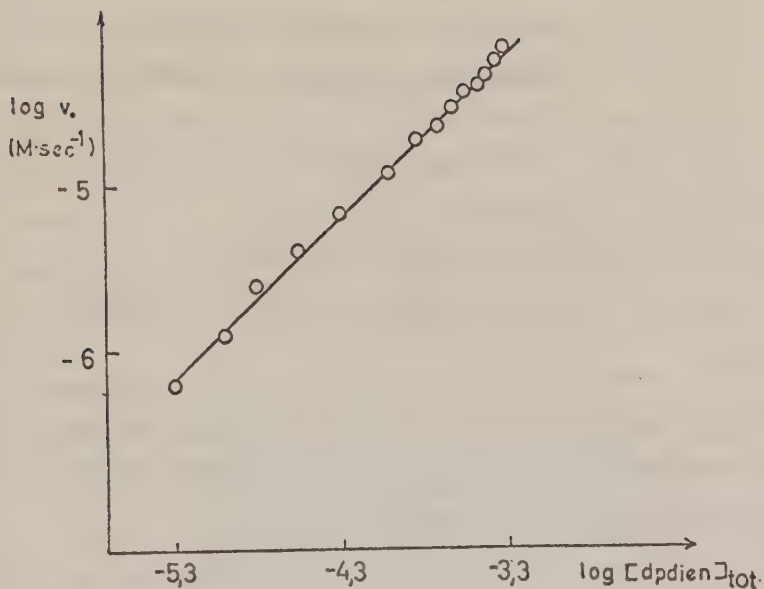


Fig. 10. Ligandabhängigkeit der Bildung von $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2^{4+}$.

5.4.4. Kobaltabhängigkeit.

Experimentelles:

Bei gleicher Messanordnung wurden luftgesättigte Lösungen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und dpdien gemischt. Dpdien-Konzentration und pH wurden konstant gehalten, die Kobalt(II)-Konzentration variiert.

- Lösungen: a./ $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ variiert 10^{-5} - $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $[\text{dpdien}]_{\text{tot.}} 10^{-5} \text{ M}$
 Collidinpuffer pH 7,95 - 7,97
 Ionenstärke 0,1 (KNO_3), $t = 20^\circ \text{C}$, $\lambda = 330 \text{ nm}$
- b./ $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ variiert 10^{-5} - $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $[\text{dpdien}]_{\text{tot.}} 10^{-3} \text{ M}$
 Lutidinpuffer 0,1 M, pH 7,8
 $I = 0,1$ (KNO_3), $t = 25^\circ \text{C}$, $\lambda = 333 \text{ nm}$

Resultat:

In beiden Fällen wurde eine lineare Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ gefunden. In Fig. (11) wird nur Messung a./ wiedergegeben.

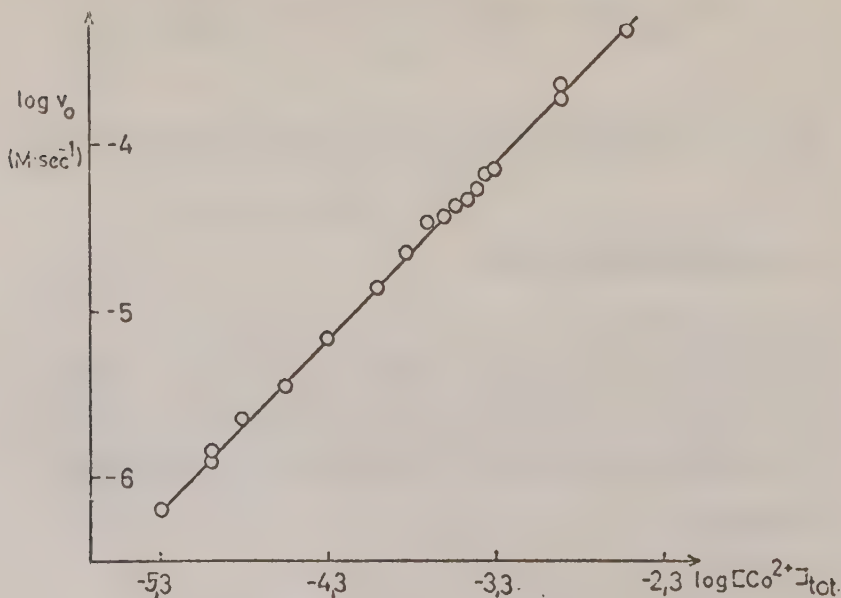


Fig. 11. Kobaltabhängigkeit der Bildung von $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2 \text{O}_2^{4+}$.

5.4.5. Komplexabhängigkeit.

Die Abhängigkeit der Bildungsreaktion von der $[\text{Co-dpdien}]^{2+}$ wurde auf zwei verschiedene Weisen untersucht. Im ersten Fall (a) wurden analog zu den oben beschriebenen Kobalt- bzw. Ligandabhängigkeiten die gepufferten luftgesättigten Lösungen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und dpdien im Verhältnis 1:1 gemischt. Im zweiten Fall (b) wurde sauerstofffreier basischer Komplex $\text{Co}(\text{dpdien})^{2+}$ mit einem luftgesättigten Puffer gemischt.

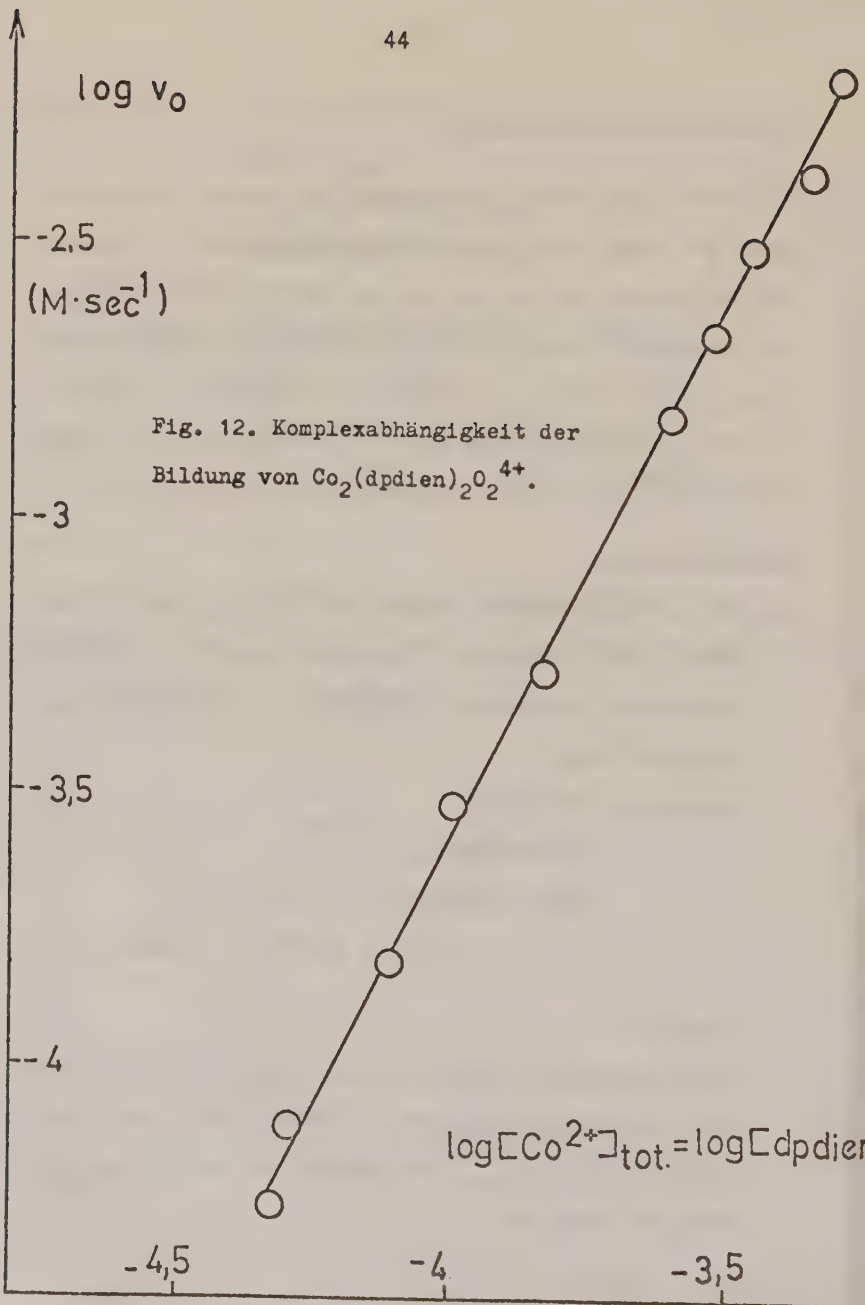
Experimentelles:

a./ Die luftgesättigten Lösungen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und dpdien wurden bei konstantem pH gemischt, wobei die Kobalt(II)- und dpdien- Konzentration jeweils 1 : 1, gleichzeitig variiert wurde.

Lösungen: $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2]$ variierte von $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3} \text{M}$
 $[\text{dpdien} \cdot 3\text{HNO}_3]$
 Boratpuffer 0,1M, pH = 8,00
 $I = 0,1 \text{ (KNO}_3\text{)}, t = 25^\circ\text{C}, \lambda = 328\text{nm}.$

Resultat:

Erwartungsgemäss wurde durch Auftragen des Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der $[\text{Co}^{2+}] = [\text{dpdien}]_{\text{tot.}}$ eine Gerade mit der Steigung 2 erhalten (Fig. 12).



b./ Eine sauerstofffreie Lösung von $\text{Co}(\text{dpdien})^{2+}$ in Boratpuffer wurde mit einem sauerstoffenthaltenden Boratpuffer gemischt und die Änderung der Extinktion verfolgt. Die entstehenden Kurven waren von der Art, wie sie in Fig. 13 und 14 wiedergegeben sind.

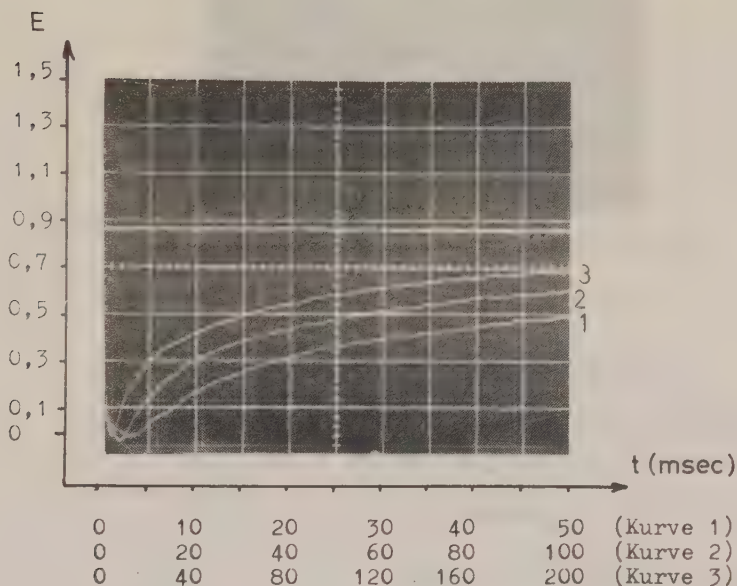


Fig. 13. Bildung von $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2^{4+}$. Stopped-Flow-Kurven.
 $[\text{Co}(\text{dpdien})^{2+}] = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$,
 Boratpuffer 0,1M, pH = 9,35, I = 0,1 (KNO_3), $\lambda = 335\text{nm}$.

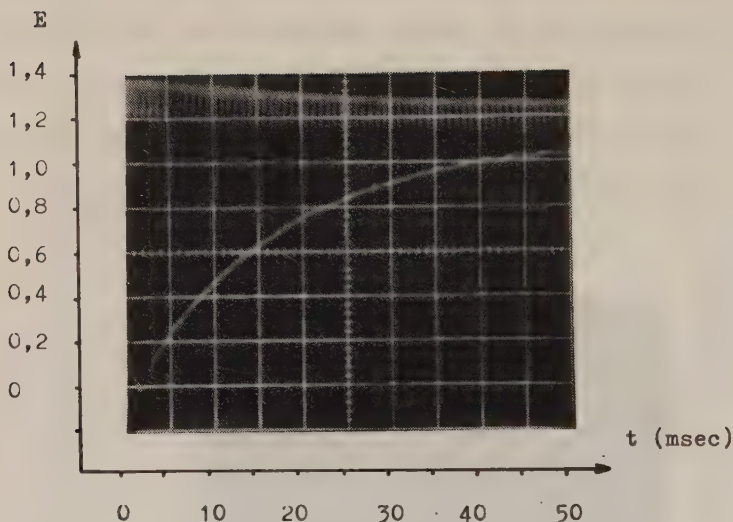


Fig. 14. Bildung von $\text{Co}(\text{dpdien})-\text{O}_2-\text{Co}(\text{dpdien})^{4+}$.

Stopped-Flow-Kurve.

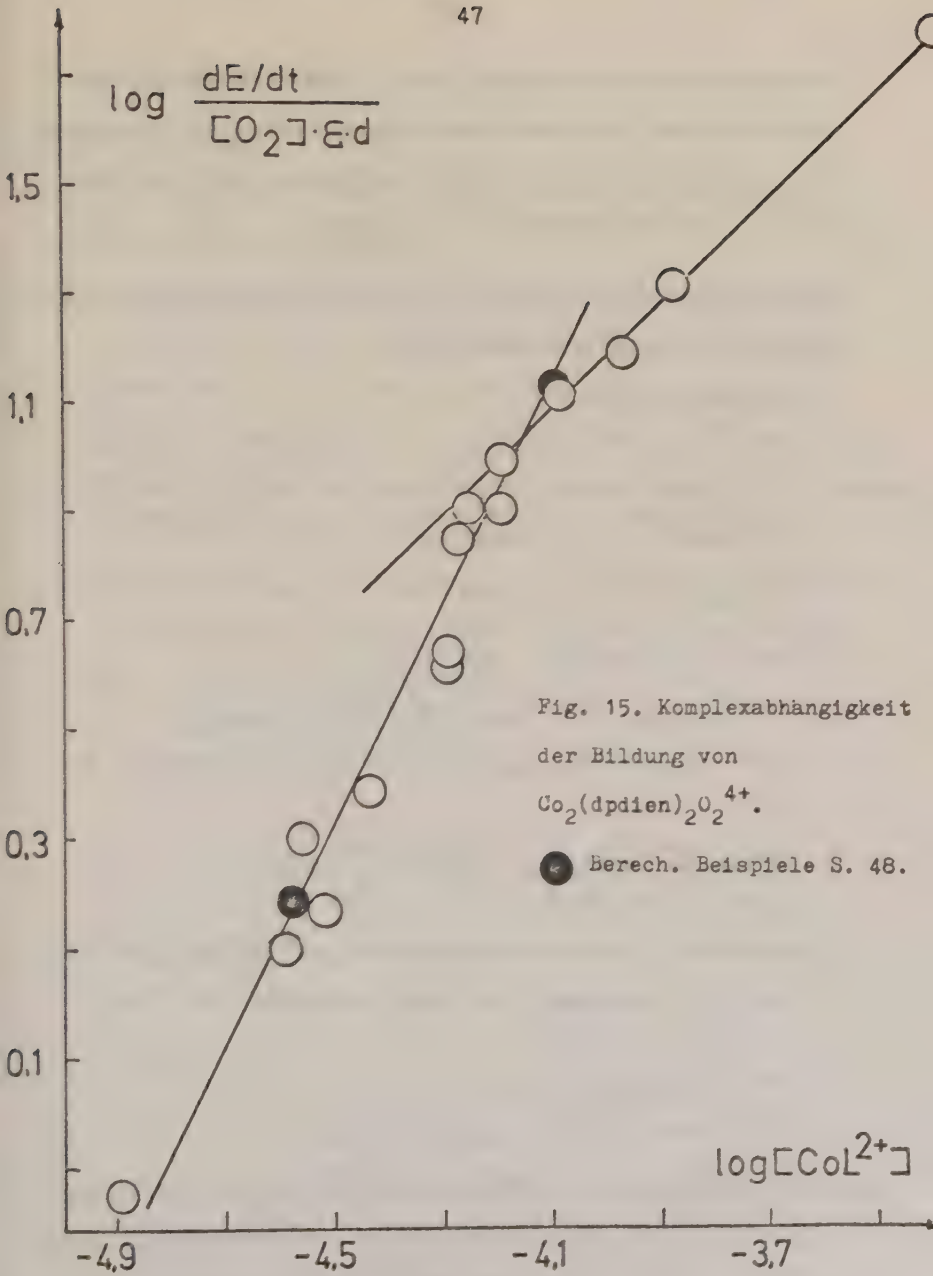
$[\text{Co}(\text{dpdien})^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{O}_2] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$,

Boratpuffer 0,1 M pH=9,06, $\lambda = 338 \text{ nm}$, $\epsilon_{338} = 10^4$.

Resultat:

Durch Auftragen von $\log k_{\text{exp.}} = \log v/[\text{O}_2]$ gegen $\log[\text{CoL}]$ erhalten wir eine Kurve, die in Fig. 15 wiedergegeben ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei $[\text{CoL}] < 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ quadratisch proportional der $[\text{CoL}]$; bei $[\text{CoL}] > 10^{-4} \text{ M}$ linear proportional der $[\text{CoL}]$.



Verschiedene derartige Kurven (Fig. 13 und 14) wurden bei $t=0$ und anderen Reaktionszeiten ausgewertet, wobei angenommen wurde, dass die $[\text{CoLO}_2^{2+}]$ während der ganzen Reaktion sehr klein ist und vernachlässigt werden darf.

Die Berechnung von $\log v$, $\log [\text{CoL}^{2+}]$ und $[\text{O}_2]$ wird aus folgenden Beispielen ersichtlich:

1./ Aus Fig. 13, Kurve 1, $t=0$:

$$[\text{CoL}^{2+}] = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{M}, \quad [\text{O}_2] = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{M}, \quad \epsilon = 10^4, \quad \lambda = 335 \text{nm}$$

$$v_0 = \frac{dE/dt}{\lambda \cdot d} \quad \underset{t=0}{=} \quad \frac{1,6}{0,05 \cdot 10^4 \cdot 2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\log v_0 / [\text{O}_2] = 1,1; \quad \log [\text{CoL}^{2+}] = -4,1$$

2./ Aus Fig. 13, Kurve 3, $t=60 \text{msec}$:

$$\begin{aligned} [\text{CoL}^{2+}]_{60 \text{msec}} &= [\text{CoL}^{2+}]_{\text{tot.}} - 2[\text{CoLO}_2\text{CoL}^{4+}]_{60 \text{msec}} = \\ &= [\text{CoL}^{2+}]_{\text{tot.}} - 2 \cdot E_{60 \text{msec}} / \epsilon \cdot d = 7,8 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 0,52 / 10^4 \cdot 2 = \\ &= 2,6 \cdot 10^{-5} \text{M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{O}_2]_{60 \text{msec}} &= [\text{O}_2]_{\text{tot.}} - [\text{CoLO}_2\text{CoL}^{4+}]_{60 \text{msec}} = \\ &= 1,25 \cdot 10^{-4} - 0,52 / 10^4 \cdot 2 = 9,9 \cdot 10^{-5} \text{M} \end{aligned}$$

$$v = dE/dt \cdot \epsilon \cdot d = 0,64 / 0,2 \cdot 2 \cdot 10^4 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\log v / [\text{O}_2] = 0,208; \quad \log [\text{CoL}^{2+}] = -4,58$$

3./ Aus Fig. 14, $t=0$

$$\lambda = 338, \quad \epsilon = 10^4, \quad [\text{CoL}^{2+}] = 5,10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{O}_2] = E/d \cdot \epsilon = 1,24 / 2 \cdot 10^4 = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$v_0 = dE/dt \cdot \epsilon \cdot d = 1,6 / 2 \cdot 0,02 \cdot 10^4 = 4 \cdot 10^{-3} \text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\log v_0 / [\text{O}_2] = 1,8; \quad \log [\text{CoL}^{2+}] = -3,3$$

5.4.6. pH Abhängigkeit.

Experimentelles:

Die pH-Abhängigkeit wurde - analog zur Komplexabhängigkeit - auf zwei Arten untersucht:

a./ Luftgesättigte Lösungen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und dpdien gleicher Konzentration wurden miteinander gemischt.

Lösungen: $\text{dpdien} \cdot 3\text{HNO}_3$ $5,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ $t=25^\circ\text{C}$, $\lambda=335\text{nm}$
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$

Um den Einfluss von Grundlektrolyt-Zusatz und von verschiedenen Puffer-Systemen zu ermitteln, wurden Versuche mit NaCl und KNO_3 als Elektrolyten der $I = 0,1 - 0,3$ ausgeführt. Für die pH-Abhängigkeit wurden folgende Puffer verwendet:

pH	5,81 - 6,68	Lutidin
	7,2 - 7,98	Collidin
	8,44 - 9,99	Borat
	9,61 - 10,67	Bicarbonat
	10,6	Borat/ NaOH

b./ Die sauerstofffreie Lösung von $\text{Co}(\text{dpdien})^{2+}$ in Boratpuffer wurde mit luftgesättigtem Puffer gemischt.

Lösungen: $[\text{Co}(\text{dpdien})^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$
als Puffer Borat, bzw. Borat/ NaOH
 $t = 18^\circ\text{C}$, $\lambda = 335\text{nm}$.

Resultat: Die verschiedenen Puffer- bzw. Grundlektrolyt-Systeme haben keinen Einfluss auf die Reaktion. Die graphische Darstellung siehe Fig. 17 und 18. In Fall a./ ist die v_0 bis zu

pH 9,5-10 mit dem pH steigend, weiter zwischen pH 10-11 pH-unabhängig. Die Bildungskurven zeigen eine kleine Induktionsperiode (Max. IP bei etwa pH 8 ca 20 msec. siehe Fig. 16).

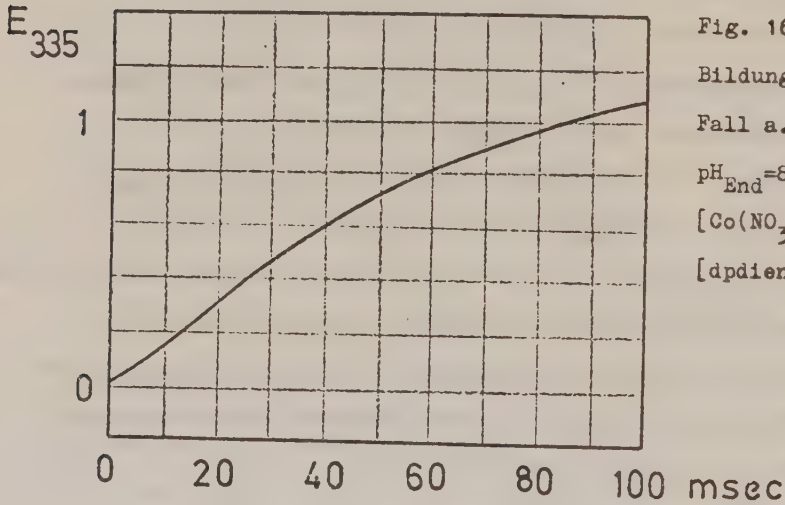


Fig. 16.

Bildung von Co_2dpd

Fall a./.

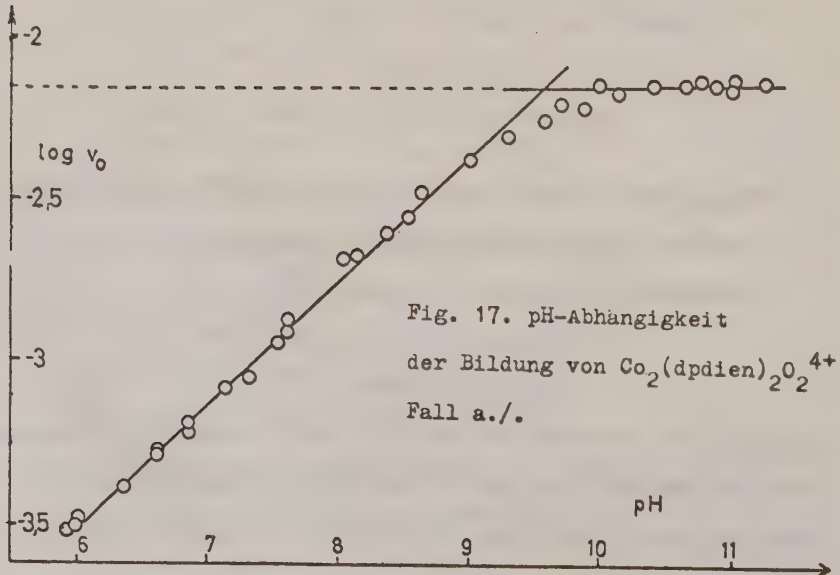
 $\text{pH}_{\text{End}} = 8,04$ $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $[\text{dpdien} \cdot 3\text{HNO}_3] = 5,5$ 

Fig. 17. pH-Abhängigkeit

der Bildung von $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2^{4+}$

Fall a./.

In Fall b./ finden wir im pH-Gebiet 8-10,6,
dass die Reaktionsgeschw. von pH unab-
hängig ist, bei pH 11 ist ein
deutlicher Abfall zu sehen.

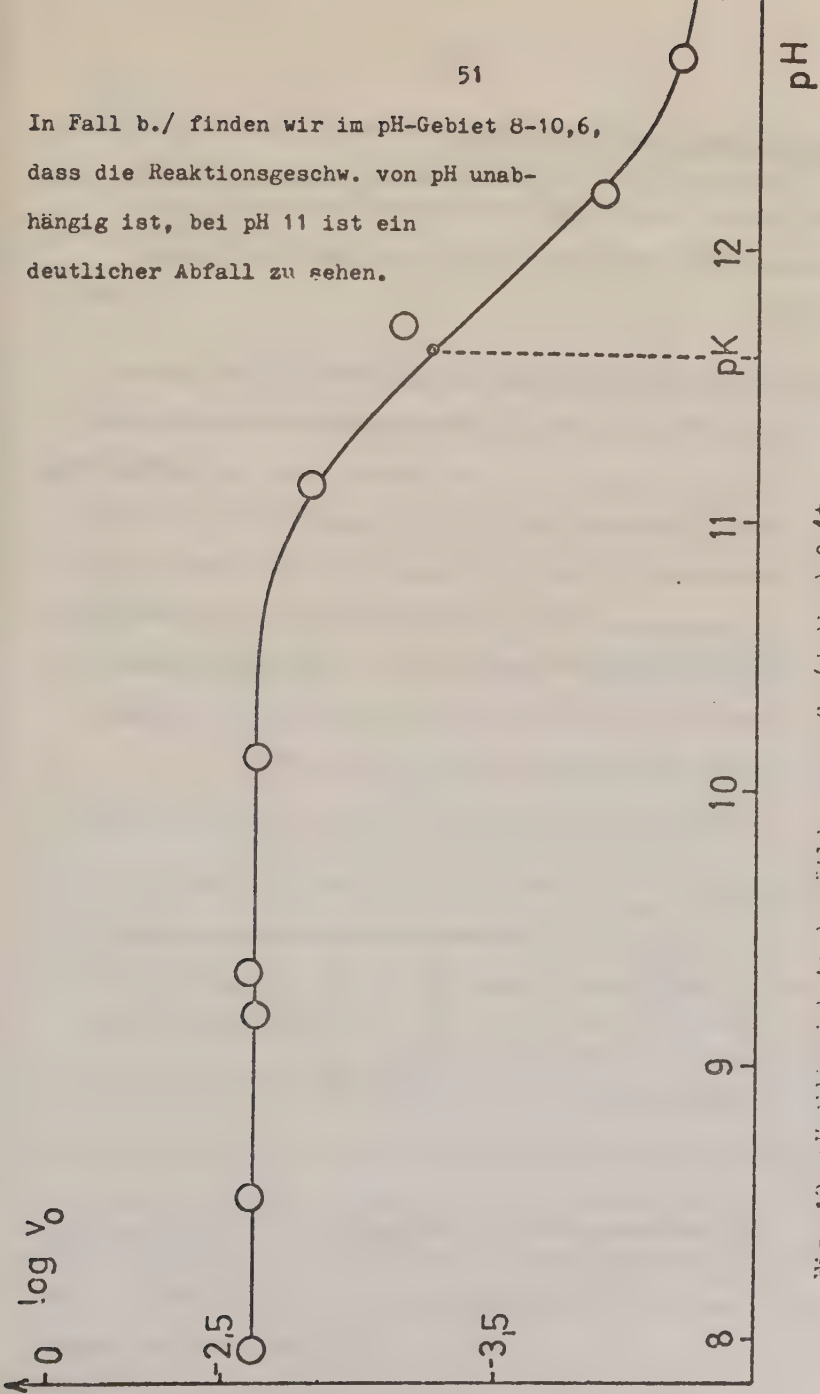


Fig. 18. pH-Abhängigkeit der Bildung von $\text{Co}_2(\text{Oxidien})_2\text{O}_2^{4+}$.

Fall b./.

5.4.7. Sauerstoffabhängigkeit.

Die Sauerstoffabhängigkeit wurde analog wie die bisher beschriebenen Messungen mit Hilfe von zwei Anordnungen gemessen.

a./ Zuerst wurden die Lösungen von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ und dpdien in 0,1M Boratpuffer zusammengemischt und die Extinktionsänderung mit der Zeit registriert. Um verschiedene Sauerstoffkonzentrationen zu bekommen, wurde durch die Lösungen Stickstoff bzw. Sauerstoff oder Luft geperlt. Aus der bekannten O_2 - Konzentration in luftgesättigten Wasserlösungen ⁶⁹ ist dann die resultierende Sauerstoffkonzentration leicht zu berechnen. Der Mischvorgang wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

Co(II)	Luft	Luft	N_2	N_2	O_2
dpdien	Luft	O_2	Luft	O_2	O_2

Die Messungen wurden in pH-Bereich 6,9 - 10,5 durchgeführt.

b./ Im zweiten Fall wurde O_2 -freie $Co(dpdien)$ -Lösung mit Luft, Luft- N_2 bzw. O_2 -Luft, O_2 -gespülten Puffer gemischt.

Resultat:

Die resultierende Sauerstoffkonzentration wurde anschliessend aus der Extinktion des Endwertes $(dpdien)Co-O_2-Co(dpdien)$ bestimmt.

Im Fall a./, wo die O_2 -Konzentration von $1,25 \cdot 10^{-4}$ bis $10^{-3} M$ variierte, wurde keine Änderung der Anfangsgeschwindigkeit mit der O_2 -Konzentration gefunden.

Im Fall b./ ist die v_0 direkt proportional der O_2 -Konzentration.

5.5. Kritik der Genauigkeit der kinetischen Messungen.

Die Genauigkeit der berechneten k -Werte wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

- a./Die registrierte E-t-Kurven sind unterschiedlich genau je nach Verstärkung und t.
- b./Die graphische Auswertung der Reaktionskurven.

Innerhalb einer Messerie ergibt sich bei graphischer Auswertung der Stopped-Flow-Messungen ein Fehler von $10^0\%$.

Die für die k -Werte angegebenen Fehler entsprechen der maximalen Abweichung vom Mittelwert, welchen man aus verschiedenen Messreihen erhalten hat.

5.6. Spektrophotometrische Messungen.

5.6.1. Allgemeines.

Anhand der spektrophotometrischen Messungen versuchten wir Aussagen über entstehende Zwischenprodukte der Autoxidation zu machen.

Spektren der Kobalt(II)-Komplexe wurden nicht genauer untersucht. Jedoch kann angenommen werden, dass $\text{Co}^{\text{II}}(\text{dpdien})$ einen oktaedrischen "high-spin" Komplex bildet, was aus den rosa gefärbten, sauerstofffreien basischen Lösungen der nicht oxigenierten Partikeln zu schliessen ist.

5.6.2. Spektren von freien dpdien.

dpdien Lösungen wurden bei verschiedenen pH-Werten spektrophotometrisch untersucht. Das Spektrum des dpdien zeigt eine starke Absorptionsbande im UV bei 258nm, $\epsilon_{258} = 6,7 \cdot 10^3$, eine Bande bei 236nm, $\epsilon_{236} = 3,54 \cdot 10^3$, und eine Schulter bei 300nm (FIG.19). Im pH-Bereich von pH 3,5 - 10 blieb das Spektrum unverändert und auch nach wochenlangem Stehenlassen traten keine Änderungen auf.

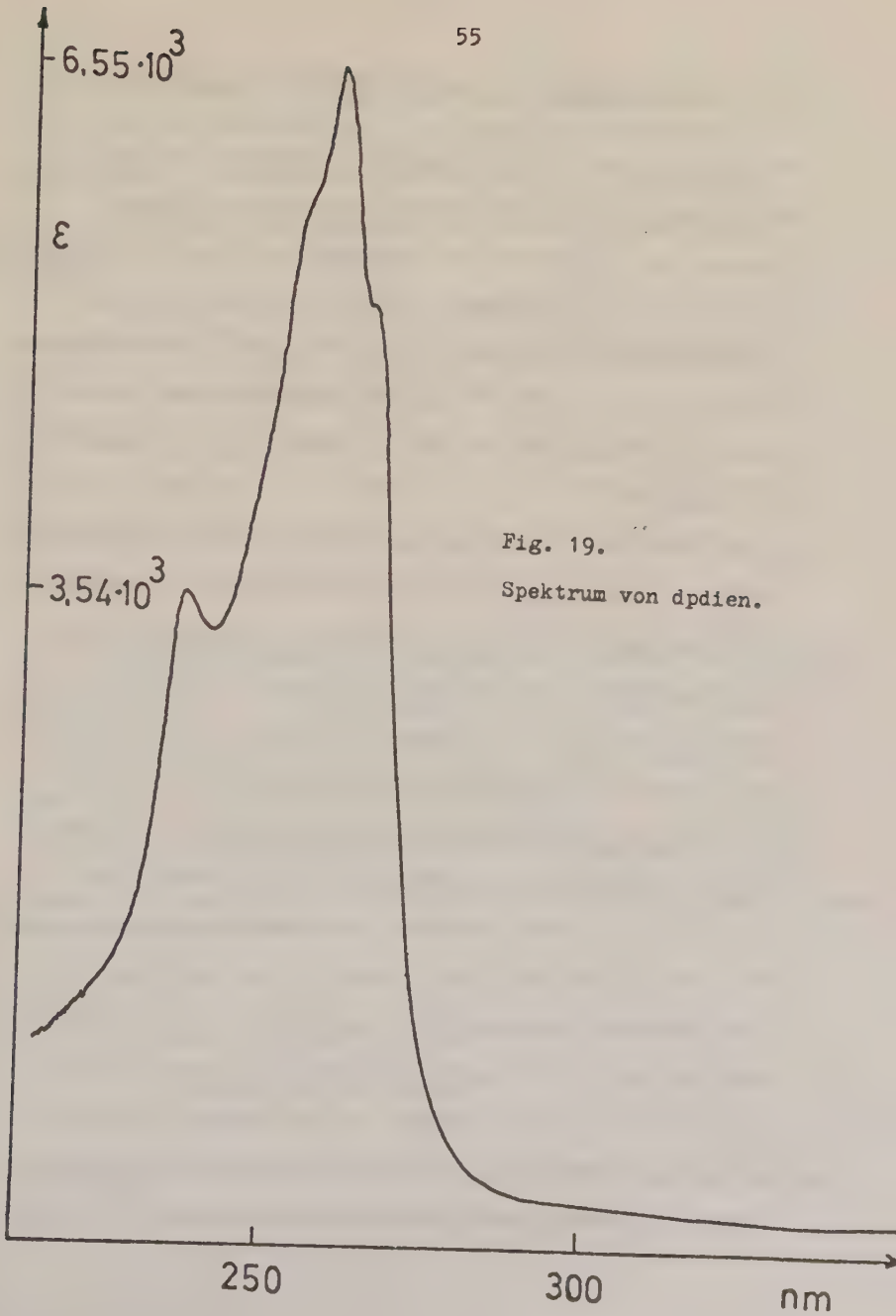


Fig. 19.

Spektrum von dpdien.

5.6.3. Das Spektrum von $(dpdien)Co-O_2-Co(dpdien)^{4+}$

Beim Mischen der sauerstoffhaltigen Lösungen von $Co(NO_3)_2$ und dpdien entsteht sofort eine intensive gelbbraune Färbung, die typisch ist für Sauerstoffaddukte. Ein Spektrum, das nach 30 sec aufgenommen wurde, zeigt eine Ladungstransfer-Bande bei 322nm mit $\epsilon_{322} = 1,28 \cdot 10^4$, eine Schulter bei 425nm $\epsilon_{425} = 1,74 \cdot 10^3$ und ein Doppel-Maximum im UV-Bereich mit Banden bei 258nm und 242nm ($\epsilon_{258} = 2,46 \cdot 10^4$), vgl. Fig. 20.

Sofort nach der Bildung des Sauerstoffadduktes tritt eine langsame Autoxidation ein, die schlussendlich zu einem Co^{III} -Komplex führt. Der Verlauf dieser Reaktion scheint aber kompliziert und ist vom pH und dem Puffer-System abhängig. Fig. 21, 22, 23 zeigen die Spektren von $(dpdien)Co-O_2-Co(dpdien)^{4+}$ bei verschiedenen pH-Werten, die nach verschiedenen Zeitabständen aufgenommen wurden. Das Maximum bei 322nm sinkt und das Maximum 242nm wächst. Bis pH ca 9,5 ist dieser Uebergang durch einen isosbestischen Punkt charakterisiert. Bei höherem pH (es wurde bis pH 11,06 gemessen) verlaufen die Spektren nur in der ersten Reaktionsphase durch einen isosbestischen Punkt. In Fig. 21b, 22b, 23b wird das Gebiet der Wellenlänge 400-650nm, in dem die Absorption der Kobalt(III)-Partikeln erwartet wurden, in zwanzigfacher Vergrößerung gegenüber

Fig. 21a, 22a, 23a gezeigt. Wie aus den Spektren hervorgeht, ist die Autoxidation - vor allem bei hohem pH - kompliziert; es bilden sich zeitbegrenzte neue Partikeln aus, über deren Zusammensetzung wir keine Aussagen machen können.

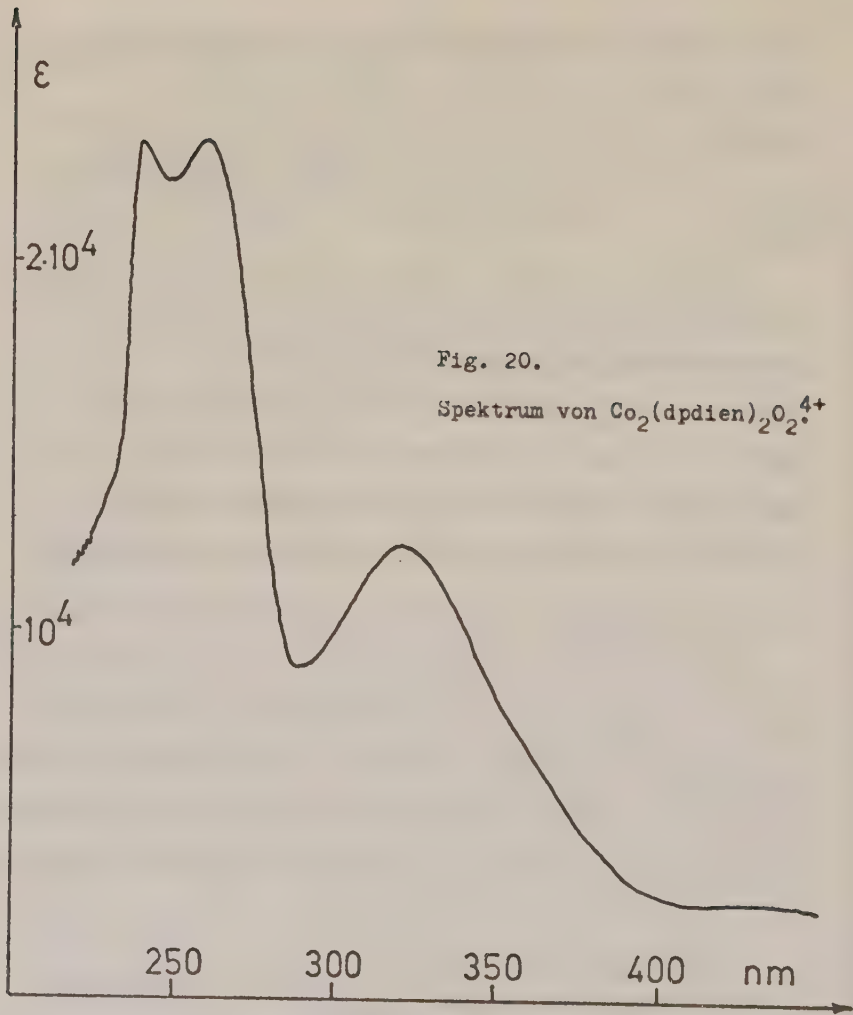
Jedoch ist das "End-Spektrum", das nach zwei Wochen aufgenommen wurde, bei allen pH-Werten identisch.

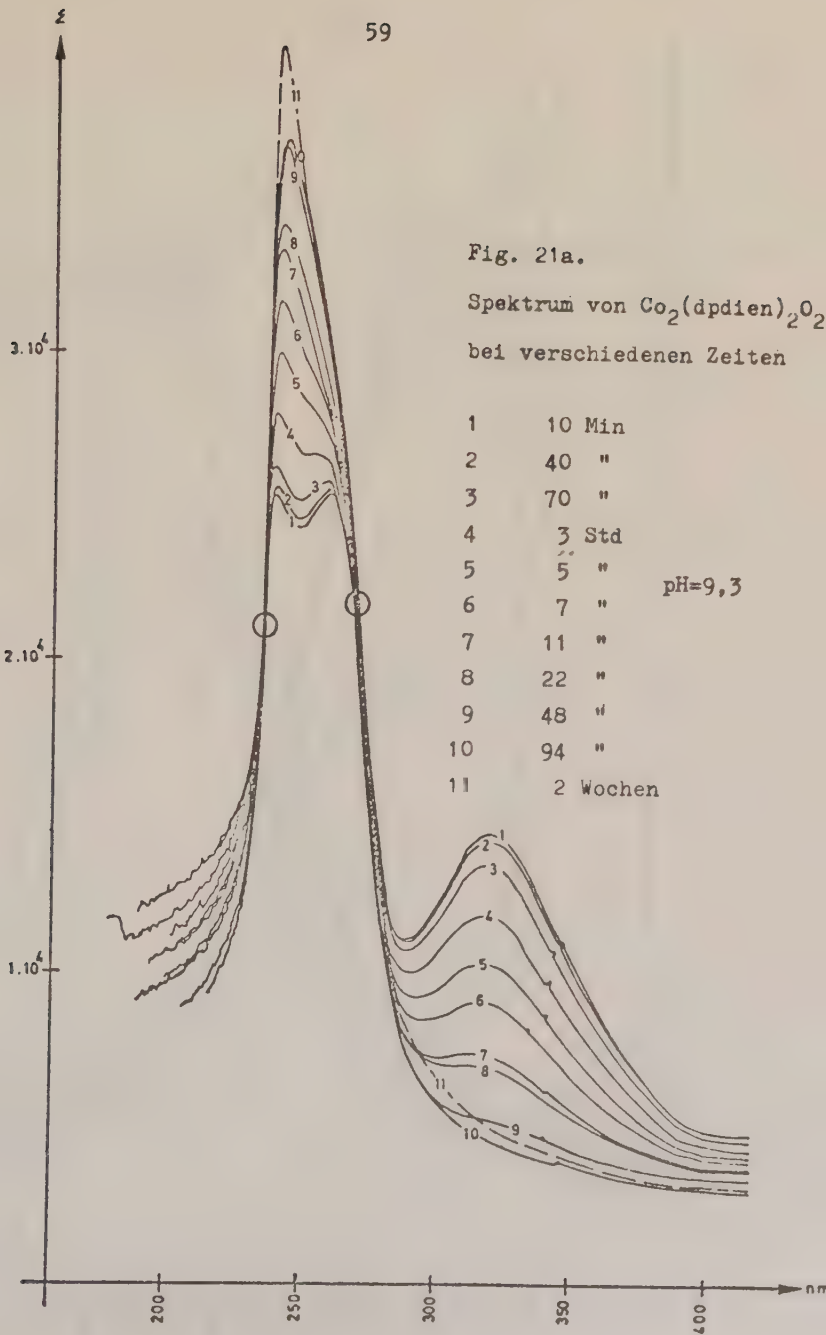
Zum gleichen "End-Spektrum" kamen wir auch, wenn sauerstofffreie Lösung von Co(dpdien) mit sauerstofffreiem Wasserstoffperoxid versetzt wurde. Dieses Spektrum entsteht innerhalb weniger Minuten und verändert sich nicht mehr.

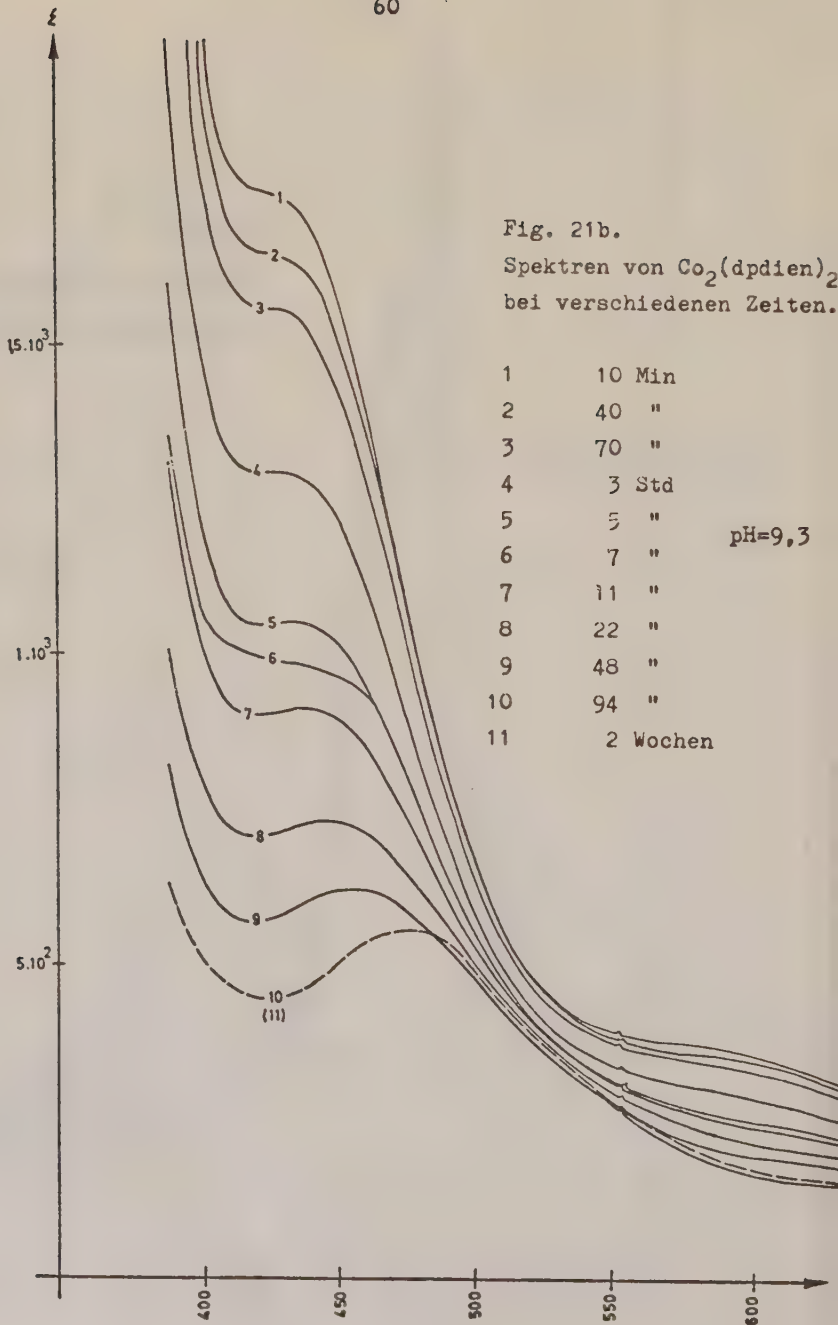
Bei spektrophotometrischer Verfolgung der Bildung des Co(dpdien)-O₂-Addukt bei 322 - 338 nm (siehe Fig. 14) haben wir sofort nach der Bildung des Sauerstoffadduktes eine Folgereaktion (Halbwertszeit ca 25 sec) beobachtet. Diese Reaktion ist von der [H⁺] und [CoL²⁺] unabhängig. Wir vermuten, dass dies eine Isomerisierungsreaktion ist. Die ε-Werte der beiden Isomere sind:

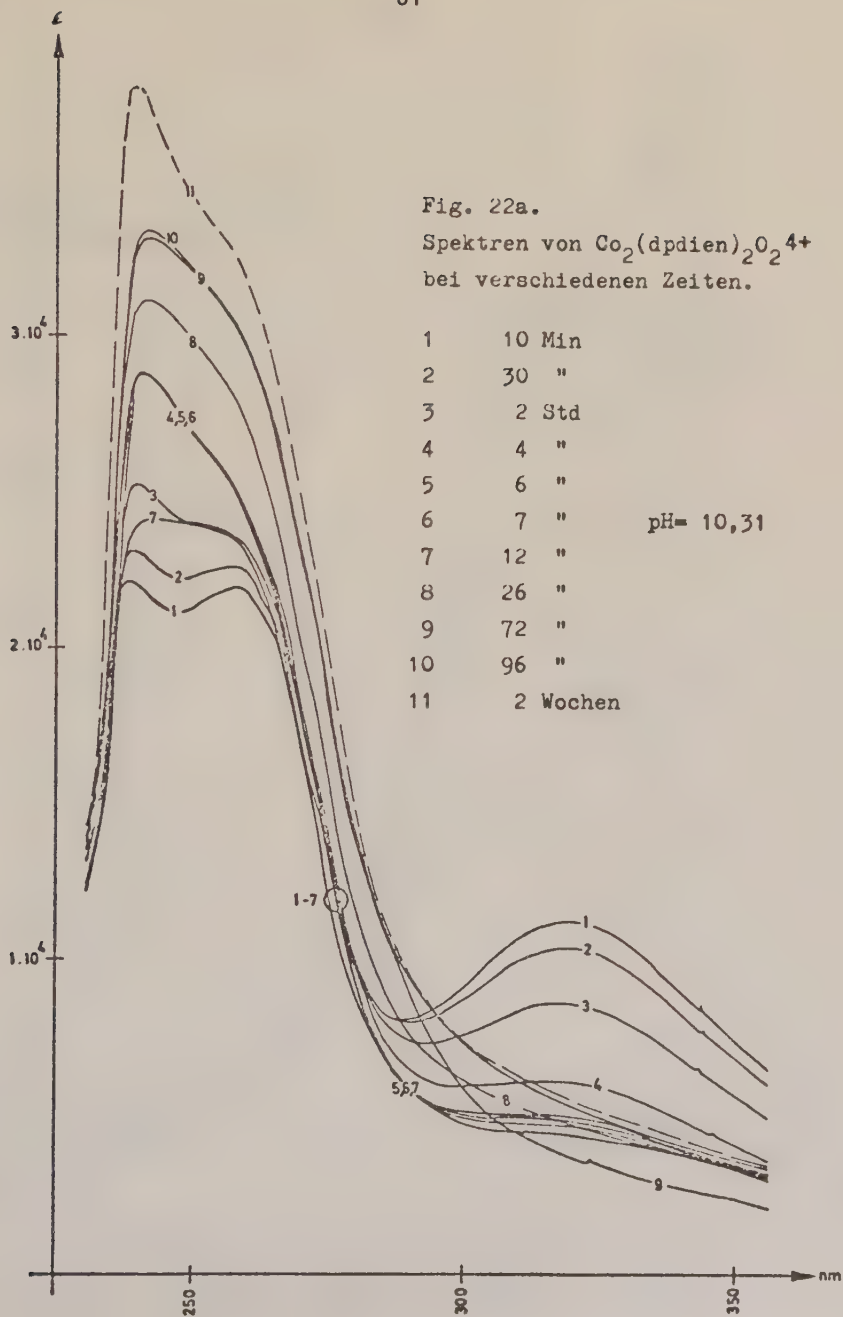
λ	322	335	338
ε ₁	1,28.10 ⁴	1,45.10 ⁴	1,18.10 ⁴
ε ₂	1,28.10 ⁴	1,11.10 ⁴	1,09.10 ⁴

wobei ε₁ bzw. ε₂ die ε-Werte vor bzw. nach der Isomerisierung sind.









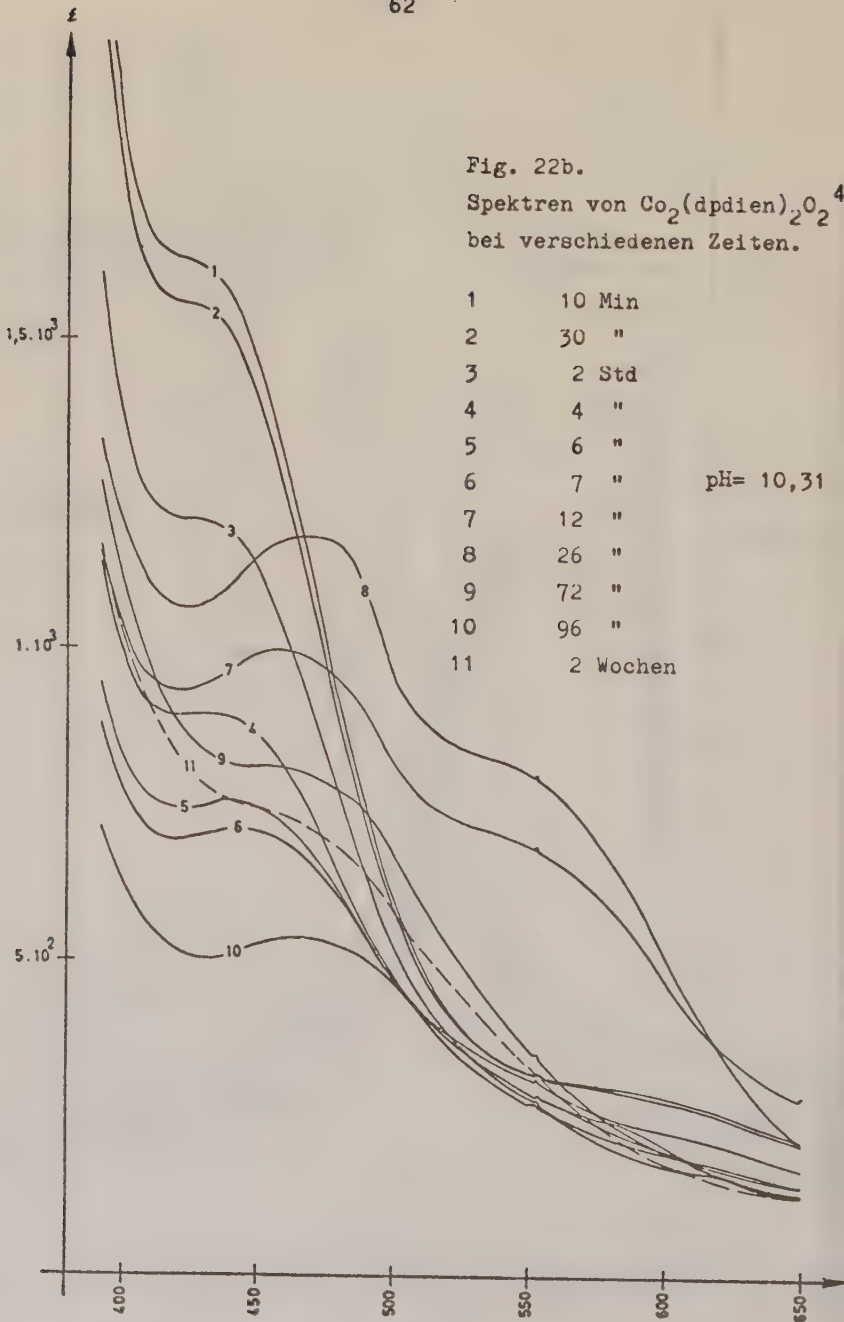
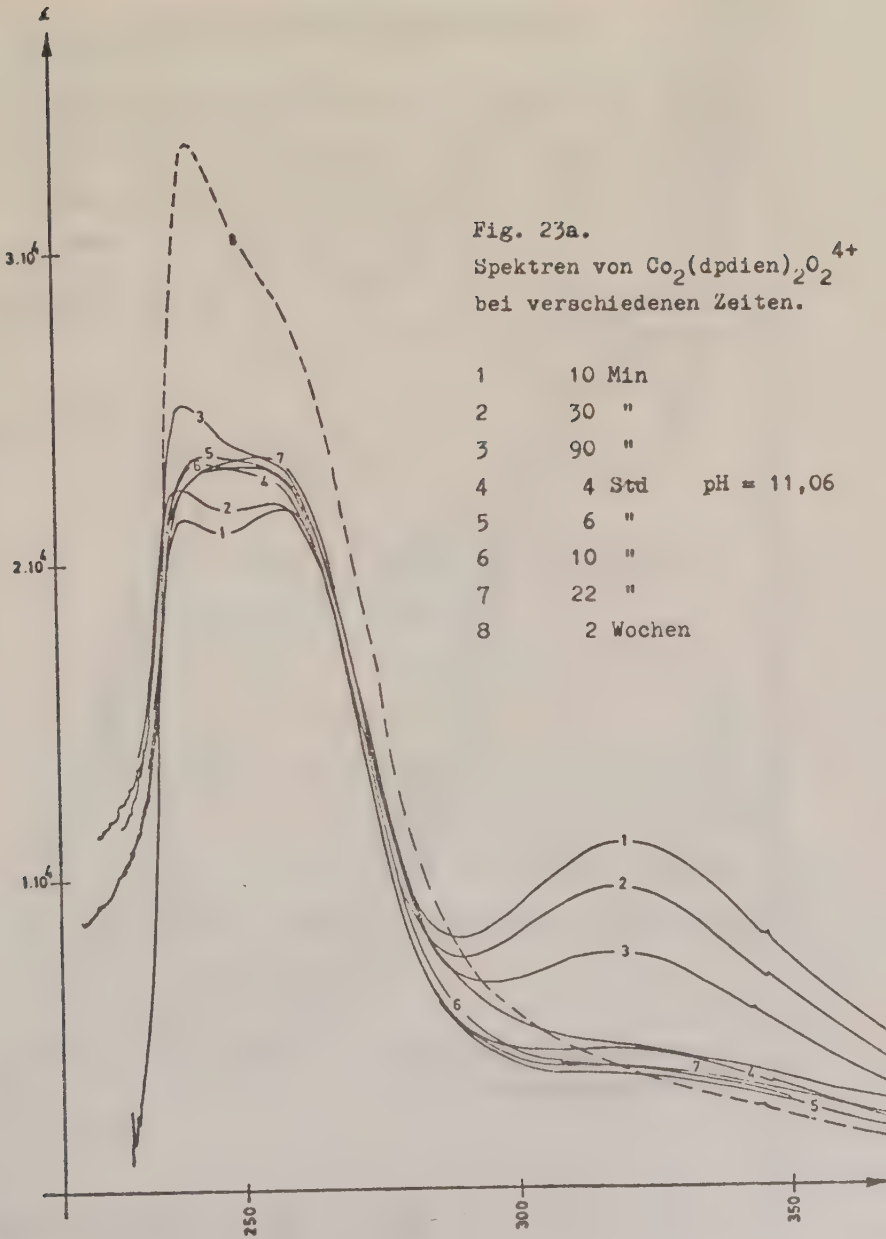
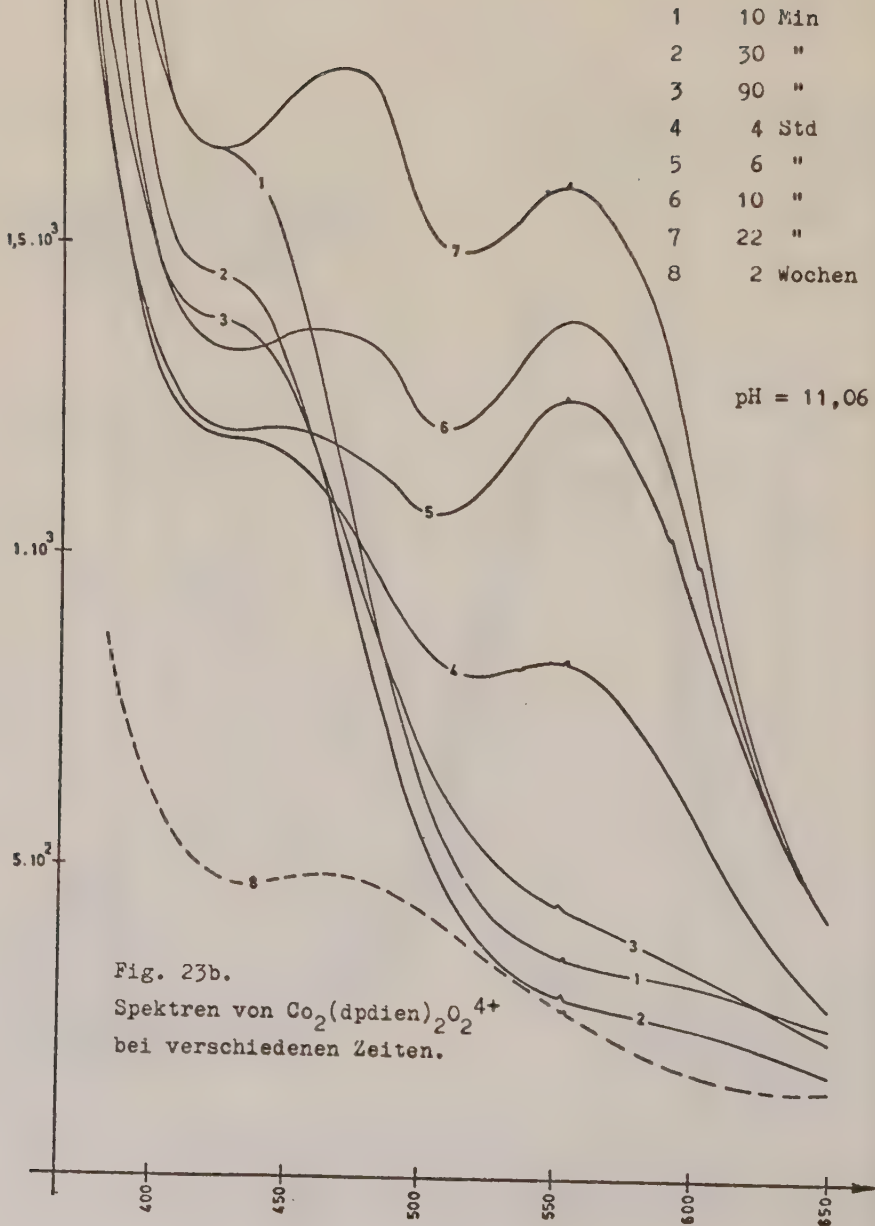


Fig. 23a.

Spektren von $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2^{4+}$
bei verschiedenen Zeiten.

1	10 Min	pH = 11,06
2	30 "	
3	90 "	
4	4 Std	
5	6 "	
6	10 "	
7	22 "	
8	2 Wochen	





5.6.4. Kinetik der irreversiblen Oxidation.

Unter irreversibler Oxidation verstehen wir die Autoxidation des O_2 -verbrückten Kobalt(II)-Sauerstoffadduktes zu mononuklearen Kobalt(III)-Komplexen. Die Kinetik dieser Reaktion wurde spektrophotometrisch als Abnahme der Extinktion der Ladungs-Transfer-Bande bei 322nm gemessen. Die Messungen wurden bei verschiedenen pH vorgenommen.

Experimentelles:

dpdien $1,66 \cdot 10^{-4} M$

$Co(NO_3)_2$ $1,66 \cdot 10^{-4} M$

Boratpuffer bzw. Borat/NaOH pH 8,0 - 11,77

Ionenstärke 0,1 (KNO_3)

$t = 30^\circ C$

Resultat:

Die Geschwindigkeit der Reaktion wächst mit steigendem pH. Die Kurven zeigen eine lange Induktionsperiode, die sich über 2,5 Stunden erstreckt. Mit steigendem pH wird die Induktionsperiode kürzer und oberhalb pH 11,3 verschwindet sie ganz. Siehe Fig. 24.

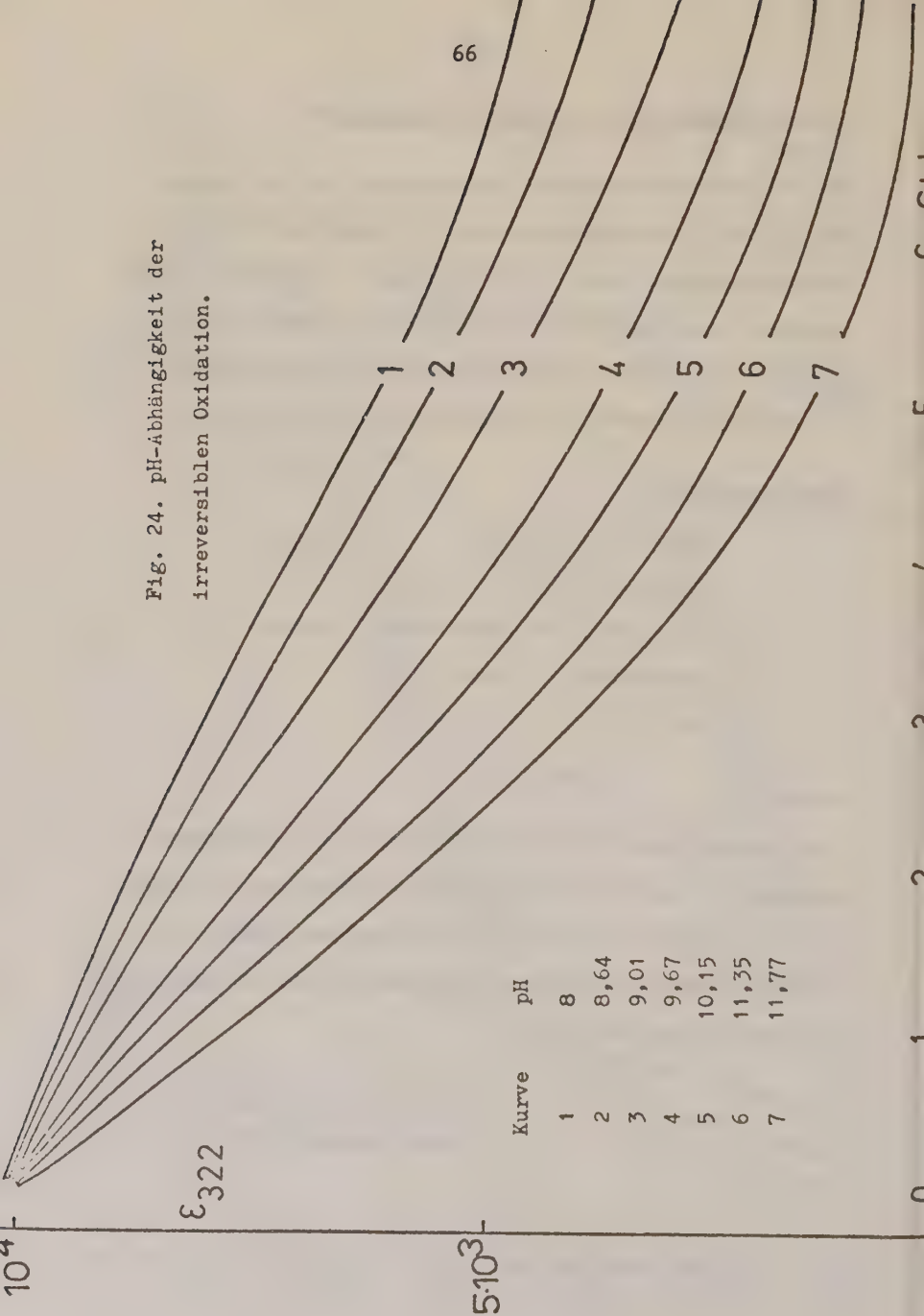


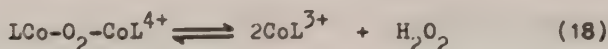
Fig. 24. pH-Abhängigkeit der
irreversiblen Oxidation.

5.7. Reversibilitäts - Versuche.

5.7.1. Allgemeines.

Es soll untersucht werden, ob der Sauerstoff nach der Oxygenierung wieder freigesetzt werden kann. Dazu sind drei Verfahren geeignet:

a./ Durch Spülen der Sauerstoffadduktlösung mit Stickstoff sinkt der O_2 -Partialdruck in der Lösung und der Sauerstoff wird aus dem Komplex verdrängt. Spektrophotometrisch können wir dann indirekt, durch Messen der Extinktion der Adduktabsorptionsbande, die Menge des freigesetzten Sauerstoffs bestimmen. Die Methode hat den Nachteil, dass eine während des Messvorgangs parallel auftretende irreversible Oxidation des Co^{II} zu Co^{III} (18) die Interpretation des Messresultates erschweren würde.

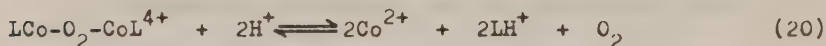


b./ Durch Zugabe eines starken Komplexbildners, wie EDTA, zu einer $LCoO_2CoL^{4+}$ Lösung, wird der Ligand in einer Ligandaustauschreaktion durch EDTA ersetzt, und der ursprünglich gebundene Sauerstoff freigesetzt (19), was mit Hilfe des Oxigraphen verfolgt werden kann.



Bei grossem Ueberschuss an EDTA sollte das Gleichgewicht praktisch auf der rechten Seite liegen.

c./ Durch Ansäuern der Adduktlösung wird der Ligand protoniert; der Kobaltsauerstoffaddukt dissoziiert, wobei der Sauerstoff freigesetzt und wie oben gemessen wird (20):



Die Untersuchung der Reversibilität wurde mit den Komplexen $(\text{tetren})\text{Co-O}_2\text{-Co}(\text{tetren})^{4+}$ und $(\text{dpdien})\text{Co-O}_2\text{-Co}(\text{dpdien})^{4+}$ durchgeführt. Anschliessend haben wir uns mit der Kinetik der saueren Dissoziation der beiden Komplexe befasst.

5.7.2. Experimentelles.

Die beiden von uns untersuchten Systeme zeigen unter Anwendung der oben beschriebenen Methoden Reversibilität. Durch Spülen der basischen Lösungen des Sauerstoffaddukts mit Stickstoff verschwindet die intensive gelbbraune Farbe zum Teil. Auf eine genauere spektrophotometrische Untersuchung wurde aus oben erwähnten Gründen verzichtet.

Die Freisetzung des Sauerstoffs nach EDTA-, oder Protonen-Zugabe wurde durchwegs am Oxigraphen verfolgt.

Zur basischen luftgesättigten Ligand-Lösung wurde im Oxigraphgefäß $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung eingespritzt und das entstehende Sauerstoffaddukt mit konz. EDTA oder konz. Säure versetzt. Die EDTA-Versuche wurden im pH-Bereich 6,2 - 10,5 in Boratpuffer durchgeführt. Die saure Dissoziation erfolgte in ungepufferten Lösungen. Das Anfangs-pH (8 - 11,5) wurde jeweils mit NaOH , bzw. KOH eingestellt. Nach Zugabe von 0,05 - 0,4ml konz. HNO_3 (bzw. HClO_4 oder HCl) wurde nach der Dissoziation das End-pH (1,9 - 0,2) gemessen. Die Ionenstärke aller Lösungen betrug 0,1 (KNO_3).

Lösungen:	tetren	$5 \cdot 10^{-4} \text{M}$
	dpdien	$5 \cdot 10^{-4} \text{M}$
	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	10^{-1}M
	$t = 25^\circ\text{C}$	

Resultat:

Die Freisetzung des Sauerstoffs ist eine langsame Reaktion;
Die Halbwertzeiten bewegen sich um 2 Stunden.

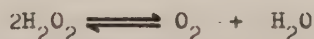
Die Dissoziationsreaktion wurde nach verschiedenen Zeiten (20 sec bis 10 Stunden) nach Bildung des Sauerstoffaddukts gestartet. Weder durch Zugabe von EDTA noch von Protonen

konnten wir die gesamte Menge an gebundenem Sauerstoff wieder freisetzen. Die gefundene maximale Reversibilität war:

bei (tetren)Co-O₂-Co(tetren)⁴⁺..... ca. 50 - 55 proz.

(dpdien)Co-O₂-Co(dpdien)⁴⁺.....ca. 50 proz.

Nach der sauren Dissoziation (20) ist es möglich, durch pH-Erhöhung das O₂-Addukt wieder zu erhalten. Diesen Vorgang kann man (jedoch unter bestimmter Einbusse an Reversibilität bei jedem Zyklus) mehrmals wiederholen. Daraus schliessen wir, dass es sich nicht um Disproportionierung des Wasserstoffperoxids,



welches nach (18) durch Autoxidation des O₂-Adduktes entsteht, handel

Aeltere Adduktlösungen zeigten eine erheblich kleinere Reversibilität. Die folgende Tabelle zeigt die Menge des nach verschiedenen Zeiten freigesetzten Sauerstoffs in Prozenten des gesamthaft gebundenen Sauerstoffs:

(dpdien)Co-O ₂ -Co(dpdien) ⁴⁺		(tetren)Co-O ₂ -Co(tetren) ⁴⁺	
t	freier O ₂	t	freier O ₂
20 sec	50	20 sec	50-55
10 Min	40	10 Min	ca 40
60 Min	10-20		
16 Std	ca 3	5,5 Std	ca 20

Die Abnahme der Reversibilität nach längerem Stehen ist mit der irreversiblen Oxidation zu Kobalt(III) zu erklären.

5.8. Kinetik der saueren Dissoziation.

Wir variierten die H^+ - und Sauerstoffaddukt-Konzentration. Bei jeder Messung wurde graphisch die Anfangsgeschwindigkeit bestimmt.

Durch Variation der Sauerstoffaddukt-Konzentration bei konstantem pH haben wir erwartungsgemäss bei beiden Systemen pddien und tetren eine direkte Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit gefunden.

Bei der Untersuchung der pH-Abhängigkeit wurden - bei konstanter O_2 -Addukt-Konzentration und bei gleichem Anfangs- pH von 9,5 - 9,7 (durch Tüpfeln mit KOH eingestellt) - verschieden Mengen (0,1 - 0,5 ml) konz. HCl oder HNO_3 eingespritzt.

Resultat: (siehe auch berechnete Beispiele S.73)

Die Oxigraph-Kurven wurden nach der v_o -Methode ausgewertet.

In Fig. (26) und (27) ist der Logarithmus der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten $k_{beob.} = v_o / c_{tot.} = \frac{d[O_2]/dt}{c_{tot.}}$

($c_{tot.}$ = Totale Konzentration des reversiblen $CoL-O_2-CoL^{4+}$ -Komplexes) gegen das gemessene pH_{End} aufgetragen.

* Wir nehmen an, dass die ca 50%-ige Reversibilität durch das Auftreten von zwei verschiedenen Isomeren verursacht wird, wobei nur eines O_2 freisetzen kann. (vergl.Kap.5.6.3. und 6.3.)

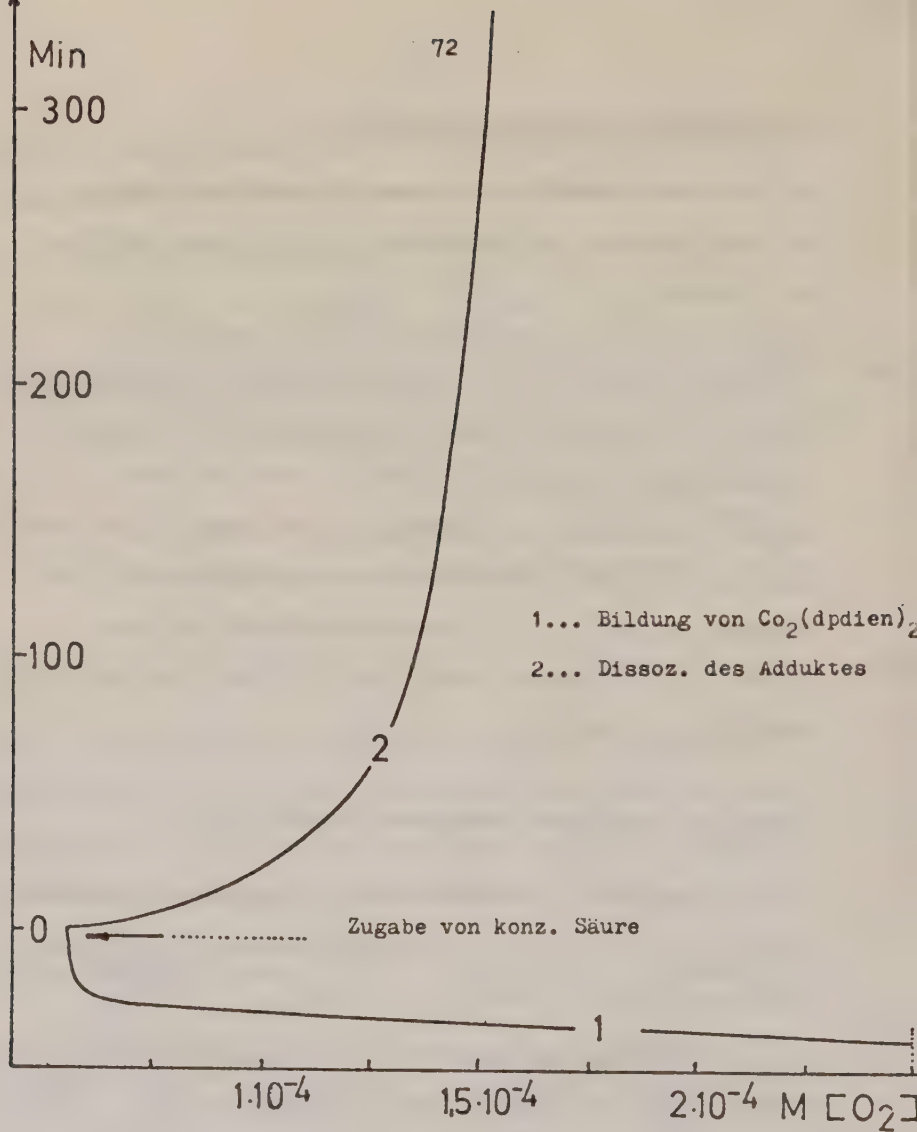
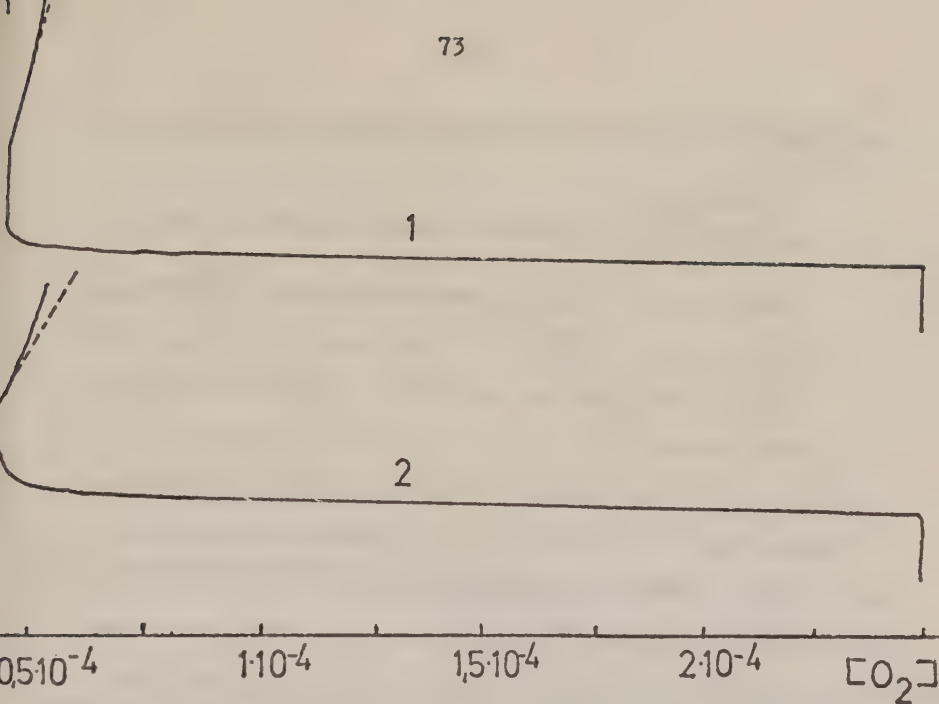


Fig. 25. Die Oxigraph-Kurve der saueren Dissoziation von $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2^{4+}$ $\text{pH}_{\text{End}} = 1,12$

$$[\text{CoLO}_2\text{CoL}^{4+}]_{\text{tot.}} = [\text{O}_2]_{\text{verbraucht}} = 1,85 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$



Beispiele zur Berechnung von $k_{\text{beob.}}$:

Kurve 1: $\text{pH}_{\text{End}} = 0,1 - 0,15$

$$v_o = d[\text{O}_2]/dt = 1,93 \cdot 10^{-6} \text{ Mol} \cdot \text{Min}^{-1}$$

$$[\text{CoLO}_2\text{CoL}^{4+}]_{\text{revers.}} = [\text{CoLO}_2\text{CoL}^{4+}]_{\text{tot.}}/2 \quad (50\% \text{ Revers.})$$

$$[\text{CoLO}_2\text{CoL}^{4+}]_{\text{revers.}} = 1,04 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$k_{\text{beob.}} = v_o / [\text{CoLO}_2\text{CoL}^{4+}]_{\text{revers.}} = 1,93 \cdot 10^{-6} / 1,04 \cdot 10^{-4} =$$

$$= 0,018 \text{ Min}^{-1}. \quad \log k_{\text{beob.}} = -1,73$$

Kurve 2: $\text{pH}_{\text{End}} = 1,54$

$$v_o = d[\text{O}_2]/dt = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ Mol} \cdot \text{Min}^{-1}$$

$$[\text{CoLO}_2\text{CoL}^{4+}]_{\text{revers.}} = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$k_{\text{beob.}} = 0,034 \text{ Min}^{-1}; \quad \log k_{\text{beob.}} = -1,46$$

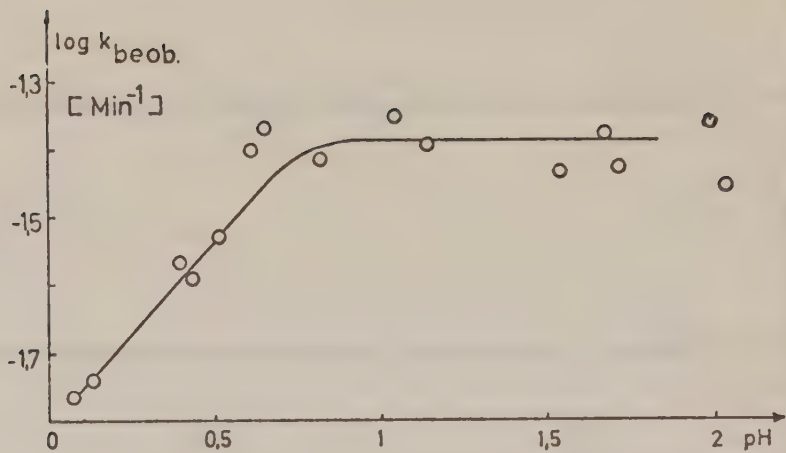


Fig. 26. Dissoziationskinetik des $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2^{4+}$ Systems.
 $c_{\text{tot.}} = 1,03 \cdot 10^{-4}\text{M}$

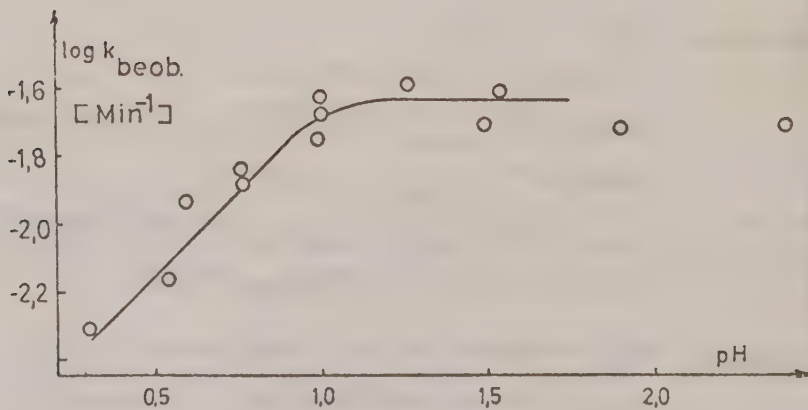
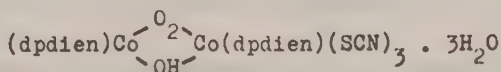


Fig. 27. Dissoziationskinetik des $\text{Co}_2(\text{tetren})_2\text{O}_2^{4+}$ Systems.
 $c_{\text{tot.}} = 8,7 \cdot 10^{-5}\text{M}$

6. AUSWERTUNG, INTERPRETATION UND DISKUSSION DER RESULTATE.

6.1. Zur Stöchiometrie des $(dpdien)Co-O_2-Co(dpdien)^{4+}$.

Anhand der spektrophotometrischen und oxigraphischen Messungen steht fest, dass das $Co-dpdien-O_2$ -Addukt in Lösung eine binukleare Partikel der Zusammensetzung $(Co)_2(dpdi en)_2O_2^{4+}$ ist. Eine doppelte Verbrückung durch eine $\mu-OH$ Gruppe können wir aufgrund unserer potentiometrischen Messungen ausschliessen. Gleiche Resultate haben Schudel⁶⁰ und Martell⁷⁰ für das tetren-System gefunden. Im Festkörper, der als Rhodanid-Salz von Zehnder⁷² isoliert wurde, stimmt jedoch die Mikroanalyse auf eine Zusammensetzung $C_{35}H_{49}N_{13}S_3Co_2$ was man mit der Entstehung einer zusätzlichen $\mu-OH$ -Brücke erklären kann:



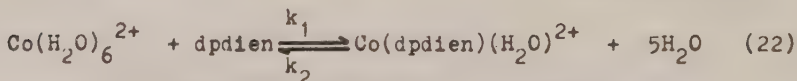
6.2. Zur Kinetik der Bildung des $(dpdien)Co-O_2-Co(dpdien)^{4+}$.

Die Bildungskinetik wurde zuerst folgendermassen untersucht: Man mischt die luftgesättigten Lösungen von $Co(NO_3)_2$ und $dpdien \cdot 3HNO_3$ in der Küvette der stoped-flow Apparatur und verfolgt spektrophotometrisch die Bildung des gelbbraunen Sauerstoffadduktes. Wir hatten ursprünglich angenommen, dass die

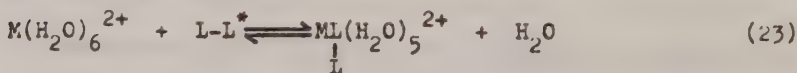
Geschwindigkeit der Adduktbildung viel langsamer ist, als die Chelatbildungsgeschwindigkeit, analog zu den vierzahnigen Systemen, z.B. 1,5,-Bis-(2-pyridylmethyl)-äthylen-diamin oder etwa bei trien^{59,73,74,53}. Aus den experimentellen Ergebnissen - der linearen Zunahme der Anfangsgeschwindigkeit mit der kobalt- bzw. Ligand-Konzentration und der unerwarteten Unabhängigkeit in bezug auf die Sauerstoffkonzentration - lässt sich im pH-Bereich zwischen 6 - 8,0 ein experimentelles Geschwindigkeitsgesetz formulieren:

$$v_0 = k_{\text{beob.}} \cdot [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{dpdien} \cdot 3\text{HNO}_3] \quad (21)$$

Im Einklang mit dem Geschwindigkeitsgesetz (21) müssen wir annehmen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Komplexbildung (22) ist.



Eigen⁷⁵ hat an Systemen mit Ni^{2+} -Aminokomplexen gezeigt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildungsreaktion die Entstehung der ersten Metall - Ligand - Bindung, unter gleichzeitigem Abdissoziieren eines Wassermoleküls ist (23).



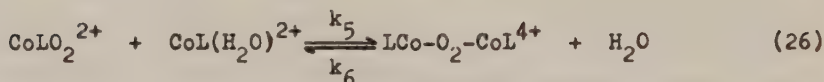
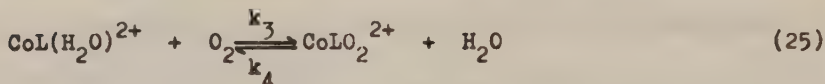
*)=zweizähniger Ligand

Die sterischen Effekte und die Art des Liganden spielen - von Ausnahmen abgesehen - nur eine sekundäre Rolle (Vergleich 75,76,77,78,79).

Die pH-Abhängigkeit (siehe Fig.17) können wir wie folgt erklären: Unterhalb pH 8 ist der Ligand zum Teil protoniert, die Partikel LH_2^{2+} und LH^+ weisen gegenüber Co^{2+} eine kleinere Affinität auf als L und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Komplexbildung (22). Mit zunehmendem pH tritt kurzzeitig eine Induktionsperiode auf (siehe Fig.16): Die Geschwindigkeiten der Reaktionen (22) und (25) sind von gleicher Grössenordnung. Im pH-unabhängigen Teil wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Reaktion (25) bestimmt. Die experimentelle Konstante $k_{\text{beob.}} = 1,0 \pm 0,3 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ wurde aus dem pH-unabhängigen Gebiet (Fig. 17) bestimmt und ist zahlenmässig ungefähr gleich mit der Geschwindigkeitskonstante k_3 (siehe unten).

Im weiteren haben wir die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion des vorgelegten $\text{Co}(\text{dpdien})^{2+}$ -Chelats mit O_2 untersucht: Die Änderung der Bildungsreaktionsgeschwindigkeit ist von der $[\text{CoL}^{2+}]$, $[\text{O}_2]$ und $[\text{H}^+]$ abhängig. Bei konstanter $[\text{O}_2]$ und $[\text{H}^+]$ nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender $[\text{CoL}^{2+}]$ zuerst quadratisch und dann linear zu (siehe Fig.15). Von der $[\text{O}_2]$ ist die Anfangsgeschwindigkeit linear abhängig. Im pH-Gebiet 7,8 - 11,0 ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der $[\text{H}^+]$; bei höherem pH wird sie langsamer (siehe Fig.18).

Die experimentellen Daten können durch folgende Reaktions-schritte erklärt werden:



Wie aus den Reversibilitätsversuchen zu entnehmen ist, ist k_6 sehr klein, d.h. die Dissoziation des Adduktes $\text{LCo-O}_2\text{-CoL}^{4+}$ darf vernachlässigt werden.

Für die Bildung des Sauerstoffadduktes gilt:

$$\frac{d[\text{CoL-O}_2\text{CoL}^{4+}]}{dt} = k_5 \cdot [\text{CoL}^{2+}] \cdot [\text{CoLO}_2^{2+}] \quad (27)$$

Wenn wir nach einer gewissen Reaktionszeit für die $[\text{CoLO}_2^{2+}]$ die "steady -state" -Näherung anwenden, gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CoLO}_2^{2+}]}{dt} &= k_3 \cdot [\text{CoL}^{2+}] \cdot [\text{O}_2] - k_4 \cdot [\text{CoLO}_2^{2+}] - k_5 \cdot [\text{CoLO}_2^{2+}] \cdot [\text{CoL}^{2+}] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (28)$$

Durch Einsetzen der Beziehung (28) in (27) erhalten wir:

$$\frac{d[\text{CoL-O}_2\text{-CoL}^{4+}]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_5 \cdot [\text{CoL}^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2]}{k_4 + k_5 \cdot [\text{CoL}^{2+}]} \quad (29)$$

Bei grosser $[\text{CoL}^{2+}]$ ($[\text{CoL}^{2+}] > 10^{-4}\text{M}$, siehe Fig. 15) wird der Ausdruck $k_5 \cdot [\text{CoL}^{2+}] \gg k_4$, so dass wir die Dissoziation des CoL_2^{2+} -Partikel vernachlässigen können.

Dann gilt:

$$\frac{d[\text{CoL-O}_2\text{-CoL}^{4+}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{CoL}^{2+}] \cdot [\text{O}_2] \quad (30)$$

und die Reaktionsgeschwindigkeit ist in bezug auf die $[\text{CoL}^{2+}]$ linear.

Wenn die $[\text{CoL}^{2+}]$ klein ist ($[\text{CoL}^{2+}] < 5 \cdot 10^{-5}\text{M}$, siehe Fig. 15) dann ist $k_4 \gg k_5 \cdot [\text{CoL}^{2+}]$ und es gilt:

$$\frac{d[\text{CoL-O}_2\text{-CoL}^{4+}]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_5}{k_4} \cdot [\text{CoL}^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2] \quad (31)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der zweiten Potenz der $[\text{CoL}^{2+}]$ -Konzentration.

Aus den Daten von Fig. 15 können wir mit Hilfe der Gleichung (30) die k_3 -Geschwindigkeitskonstante berechnen:

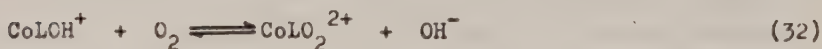
$$k_3 = 1,5 \pm 0,5 \cdot 10^5 \text{ Mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

Im $[\text{CoL}^{2+}]$ -Konzentrationsbereich, wo die Reaktionsgeschwindigkeit quadratisch mit der $[\text{CoL}^{2+}]$ zunimmt, können wir aus der Gleichung 31 $k_{\text{beob.}}$ berechnen:

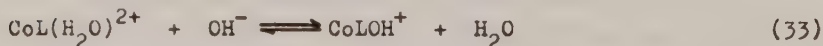
$$k_{\text{beob.}} = \frac{k_3 \cdot k_5}{k_4} = 2,0 \pm 0,5 \cdot 10^9 \text{ Mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}.$$

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Protonenkonzentration stimmt mit dem vorgeschlagenen Mechanismus überein:

Im pH-Bereich bis zu pH 10,7 ist die $[\text{CoLOH}^+]$ sehr klein und die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch den Wasseraustritt aus der Koordinationsphäre des Kobalt(II) bestimmt (25). Bei $\text{pH} > 10,7$ liegt CoLOH^+ in analytischen Konzentrationen vor und die Reaktion ist langsamer, weil das Abdissoziieren von OH^- gegenüber Wasser langsamer ist (32)



Der pK-Wert für das Gleichgewicht (33)



beträgt $\text{pK} = 11,6$ (durch Auswertung der Titrationskurven bestimmt), was gut mit der Abnahme von v_0 bei pH 11,0 und mit dem aus den kinetischen Daten bestimmten $\text{pK} = 11,5-11,6$ übereinstimmt (siehe Fig. 18).

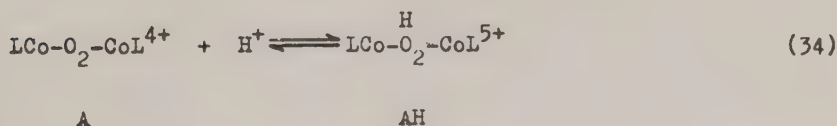
6.3. Zur Reversibilität der O_2 -Addukten.

Beide Systeme - $(dpdien)Co-O_2-Co(dpdien)^{4+}$ und $(tetren)Co-O_2-Co(tetren)^{4+}$ - sind etwa zu 50% reversibel. Wir vermuten, dass diese Tatsache mit der Bildung von verschiedenen Stereoisomeren zusammenhängt. Bei $Co(tetren)^{2+}$ hat man von den vier theoretisch möglichen Stereoisomeren zwei gefunden, von welchen nur eines fähig ist, den Sauerstoff wieder freizusetzen (siehe ⁷²).

Wir haben bei spektrophotometrischer Verfolgung der Bildung des $Co(dpdien)-O_2$ -Addukt bei 335 - 336nm (siehe Fig 14) eine relativ langsame Folgereaktion 1. Ordnung gefunden (Halbwertszeit ca 25 sec). Diese Reaktion ist von der $[CoL^{2+}]$ und $[H^+]$ unabhängig. Wir vermuten, dass dies eine Isomerisierungsreaktion ist (siehe Kap. 5.6.3).

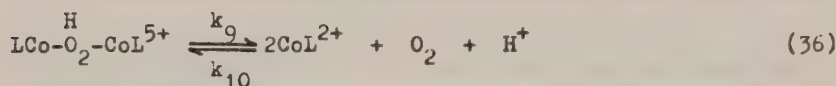
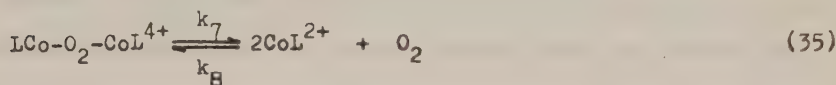
6.4. Zur Kinetik der saueren Dissoziation.

Die Abnahme der Dissoziationsgeschwindigkeit mit zunehmender $[H^+]$ lässt sich durch folgendes Gleichgewicht erklären (34):



Da die Protonierung der Sauerstoffgruppe zu einer Stabilisierung

der Peroxostruktur führt, wie schon Hoffman und Taube⁸⁰ am System $(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{4+}$ und Therwaht und Marsh⁸¹ am System $(\text{en})_2\text{Co} \xrightarrow{\text{N}} \text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}} \text{Co}(\text{en})_2^{3+}$ zeigten, ist leicht einzusehen, dass eine Partikel $\text{LCo}-\text{O}_2-\text{CoL}^{5+}$ langsamer dissoziieren wird als die Partikel $\text{LCo}-\text{O}_2-\text{CoL}^{4+}$ (35), (36).



Für die Anfangsgeschwindigkeit der Dissoziation gilt dann:

$$v_o = \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{beob.}} \cdot ([\text{A}] + [\text{AH}]) \quad (37)$$

$$[\text{A}] + [\text{AH}] = c_{\text{total}} \quad (38)$$

$$k_{\text{beob.}} \cdot ([\text{A}] + [\text{AH}]) = k_7 \cdot [\text{A}] + k_9 \cdot [\text{AH}] \quad (39)$$

Die AH-Konzentration können wir aus der Gleichung (34) mit Hilfe einer Gleichgewichtskonstante ausdrücken (40):

$$K = \frac{[\text{A}] \cdot [\text{H}]}{[\text{AH}]} \quad (40)$$

Aus der Gleichungen (39), (40) bekommen wir für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante:

$$k_{\text{beob.}} = \frac{k_7 + \frac{k_9 \cdot [\text{H}^+]}{K}}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K}} \quad (41)$$

Theoretisch sollten wir beim Auftragen von $\log k_{\text{beob.}}$ gegen das pH eine S-Kurve bekommen, die gegen tiefes pH ebenfalls abflacht, gegen $\log k_7$ bzw. k_9 . Die experimentellen Daten in Fig. (26) und (27) kann man folgendermassen erklären:

Unter der oben beschriebenen Voraussetzung ist $k_9 \ll k_7$ der Ausdruck $k_9 \cdot [\text{H}^+] / K$ in Gleichung (41) viel kleiner als k_7 und darf vernachlässigt werden. Durch Auftragen von $1/k_{\text{beob.}}$ gegen $[\text{H}^+]$ erhalten wir eine Gerade, deren Achsenabschnitt gleich $1/k_7$ ist und aus deren Steigung die Gleichgewichtskonstante berechenbar ist (42). Diese beiden Konstanten sind direkt auch aus Fig. (26) und (27) abschätzbar.

$$\frac{1}{k_{\text{beob.}}} = \frac{1}{k_7} + \frac{[\text{H}^+]}{K \cdot k_7} \quad (42)$$

Die graphische Darstellung der Gleichung (42) ist für das dpdien-System in Fig. 28 wiedergegeben.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass nur 50% des O_2 -Adduktes dissoziiert, sind die berechneten Konstanten k_7 und der negative Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten:

$$\begin{array}{ll} \text{dpdien: } k_7 = 4,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ Min}^{-1} & \text{tetren: } k_7 = 2,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ Min}^{-1} \\ \text{pK} = 0,27 \pm 0,03 & \text{pK} = 0,7 \pm 0,13 \end{array}$$

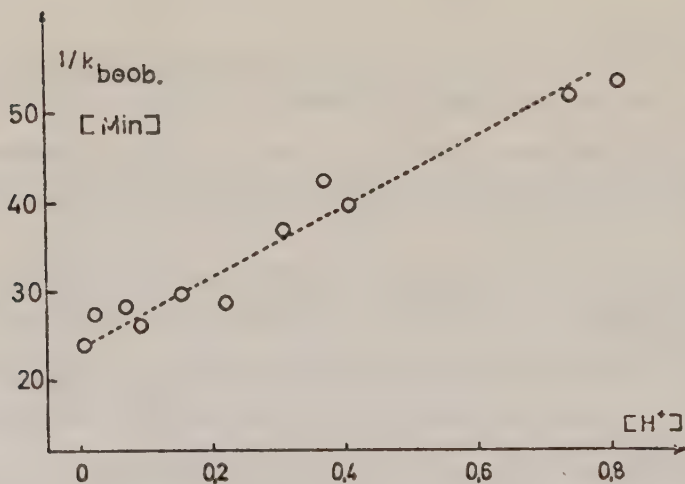


Fig. 28. Auswertung der Dissoziationskinetik des dpdien-Systems.

6.5. Zur irreversiblen Oxidation von $Co(dpdiene)-O_2-Co(dpdiene)$.

Die Resultate der spektrophotometrischen und oxigraphischen Messungen können wir folgendermassen zusammenfassen:

-Die irreversible Oxidation (charakterisiert durch Abnahme der Ladung-Transfer-Bande) erwies sich als

langsam (bei $[\text{Co}(\text{dpdien})_2\text{O}_2] = 10^{-4}$ betragen die Halbwertszeiten 3 - 5 Std.).

- Die Reaktion ist pH-abhängig (mit steigendem pH verläuft sie schneller).
- Die Abnahme der Ladungs-Transfer-Bande ist durch eine Induktionsperiode gekennzeichnet - mit steigendem pH wird die Induktionsperiode kürzer.
- Oberhalb pH 10 können wir bei Verfolgung der Elektronenspektren die Bildung verschiedener neuer Partikel beobachten, die als Zwischenprodukte auftreten (vergl. Fig. 21,22,23).
- Das Endspektrum ist bei jedem pH identisch; das gleiche Endspektrum bekommen wir auch durch Oxidation von O_2 -freiem $\text{Co}(\text{dpdien})$ mit H_2O_2 .
- Wochenalte Adduktlösungen zeigen keine Reversibilität mehr.

Anhand der Spektren schließen wir, dass das Endprodukt der irreversiblen Oxidation ein mononuklearer Kobalt(III)-Komplex neben Peroxid ist.

Der Mechanismus dieser Reaktion ist jedoch noch unklar.

Die Spektrenänderung und die pH-abhängige Induktionsperiode lassen uns vermuten, dass die Oxidation zu

Co^{III} -Komplexen eine komplizierte Folge von Reaktionen ist.

6.6. Berechnung der Stabilitätskonstanten von $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2^{4+}$.

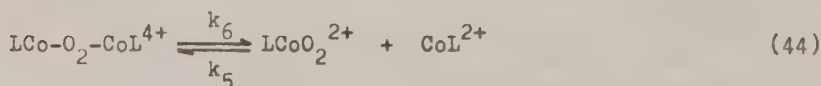
Aus den Gleichungen (25) und (26) ergibt sich für die Stabilitätskonstante von $(\text{dpdien})\text{Co}-\text{O}_2-\text{Co}(\text{dpdien})^{4+}$:

$$K = \frac{[\text{LCo}-\text{O}_2-\text{CoL}^{4+}]}{[\text{CoL}^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{k_3 \cdot k_5}{k_4 \cdot k_6} \quad (43)$$

Im Kap. 6.2. wurde der Quotient $k_3 \cdot k_5 / k_4$ aus den Resultaten der Bildungskinetik berechnet:

$$\frac{k_3 \cdot k_5}{k_4} = k_{\text{beob.}} = 2,0 \pm 0,5 \cdot 10^9 \text{ Mol}^{-2} \text{ sec}^{-1}.$$

Unter der Voraussetzung, dass die 50⁰/oige Reversibilität tatsächlich durch das Auftreten von zwei Isomeren zu interpretieren ist (S.71) und dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im pH-unabhängigen Gebiet der sauren Dissoziation (44) 1



ist k_6 mit der in Kap. 6.4. definierten Konstanten k_7 identisch, die dort zu $k_7 = 7,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ bestimmt wurde.

Aus diesen Daten folgt für die Stabilitätskonstante für $\text{Co}_2(\text{dpdien})_2\text{O}_2^{4+}$:

$$K \frac{[\text{CoL}^{2+}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{CoL}-\text{O}_2-\text{CoL}^{4+}]} = 2,6 \pm 0,6 \cdot 10^{12} \text{ Mol}^{-2}. \quad (45)$$

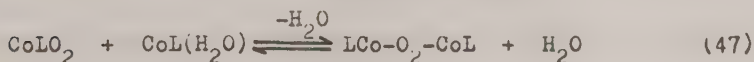
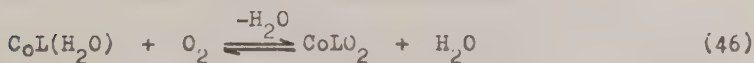
7. ZUSAMMENFASSUNG.

In der vorliegenden Arbeit wird die Reaktivität von Co^{II} -Komplexen mit fünfzähligen Chelatbildnern gegenüber Sauerstoff und die Stabilität und Reversibilität der gebildeten Sauerstoffkomplexe untersucht.

Die hierfür benötigten Liganden (s. Kap. 3.) wurden durch Umsetzung von dien mit entsprechenden Aldehyden und anschliessende katalytische Hydrierung hergestellt.

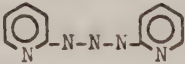
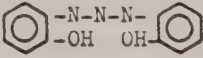
Bei der Oxygenierung des Co^{II} (dldien)-System erfolgte die O_2 -Aufnahme nicht stöchiometrisch. Wir schliessen daraus, dass der Ligand während der Reaktion oxidiert wird. Weitere Untersuchungen dieses Systems hätten demnach keine Aufschlüsse im Sinne unserer Problemstellung gegeben. Die kinetischen Untersuchungen wurden daher auf das Co^{II} (dpdien)-System beschränkt.

Die Reaktionen der Kobalt(II)-Komplexe mit molekularem Sauerstoff können im wesentlichen mit dem von Wilkins⁶² postulierten Mechanismus erklärt werden:



Die Reaktionsgeschwindigkeit wird hierbei durch den Wasseraustritt aus der Koordinationsphäre des Kobalt-Atoms bestimmt. Während man bei trien und anderen vierzähligen Ligand-Systemen bei hohem pH eine Reaktionsbeschleunigung findet ^{62,82} - in der $\text{CoL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^+$ - Partikel wird die Metall-Wasser-Bindung durch die negative Ladung der Hydroxogruppe labilisiert und die Abdissoziation des Wassermoleküls erleichtert - finden wir bei unserem fünfzähligen System bei $\text{pH} > 11$ eine Reaktionshemmung. Das Abdissoziieren der OH-Gruppe wird gegenüber Wasser durch ihre negative Ladung erschwert.

In der folgenden Tabelle werden die bekannten ^{59,60,63} und die von uns untersuchten Kobaltsauerstoffaddukte mit fünfzähligen Liganden verglichen:

Ligand	Formel	Stab.geg. irr. Oxidation*	Revers.
tetren	N-N-N-N-N	Stunden	50 %
dpdien		Stunden	50
	HOOC-N-N-N-N-COOH	bis 1 Std.	100
dkdien		Sekunden	nicht messbar

Die nicht vollständige Reversibilität des tetren- und des dpdien-Systems erklären wir durch Entstehung von verschiedenen Stereoisomeren, wobei nicht alle fähig sind den Sauerstoff reversibel zu binden.

* Für die Stabilität der O_2 -Addukte sind die Halbwertszeiten der irreversiblen Oxidation zur Co^{III} -Komplexen angegeben.

8. LITERATURVERZEICHNIS.

1. A. Werner, Mylius, Z. Anorg. Chem., 16, 245 (1898)
2. E. Fremy, Ann. Chim. Phys., (3), 25, 257 (1852)
3. G. Vortman, Monatsh., 6, 404 (1885)
4. A. Werner, Ann., 375, 1 (1910)
5. M.F. Perutz, Angew. Chem., 75, 598 (1963)
6. J.C. Kendrew, Angew. Chem., 75, 595 (1963)
7. M.F. Perutz, J. Mol. Biol., 13, 645 (1965)
8. C.L. Nobbs, H.C. Watson, J.C. Kendrew, Nature, 209, 339 (1968)
9. D. Vonderschmitt, K. Bernauer, S. Fallab, Helv. 48, 951, (1965)
10. J.E. Baldwin, J. Huff, JACS, 17, 5757 (1973)
11. J.F. Drake, R.J.P. Williams, Nature, 182, 1084 (1958)
12. W.R. McClellan, R.E. Benson, JACS, 88, 5165 (1966)
13. G. Engelsma, Y. Akio, E. Markham, M. Calvin, J. Phys. Chem. 66, 2517 (1962)
14. H. Przywarska-Boniecka, Roczniki Chem., 39, 1377, (1965)
15. B. Jezowska-Trzebiatowska, H. Przywarska, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. Geol. Geog. 6, 349 (1958)
16. L.F. Larkworthy, R.S. Nyholm, Nature, 183, 1377 (1959)
17. L. Vaska, Science, 140, 809 (1963)
18. J.A. Ibers, S.J. La Plaza, JACS, 87, 2581 (1965)

19. H. Fernandez-Moran, E.F.J.von Bruggen, M. Ohtsuki,
J.Mol.Biol. 16, 191 (1966)
20. H. Nord, Acta Chem. Scand. 9, 430 (1955)
21. P.M. Henry, Inorg. Chem. 5, 688 (1966)
22. A. Zuberbühler, Helv. Chim. Acta, 50, 466, (1967)
23. L. Graf, S. Fallab, Experimentia, XX, 46 (1964)
24. R.D. Gray, JACS, 91, 56 (1969)
25. A.L. Crumbliss, F. Basolo, Science, 164, 1168 (1969)
26. A.L. Crumbliss, F. Basolo. JACS, 92, 55 (1970)
27. J.H. Bayston, N.K. King, F.D. Looney, M.E. Winfield,
JACS, 91, 2775 (1969)
28. B.H. Hoffman, D.L. Diemente, F. Basolo, Chem. Comm.
467, (1970)
29. A. Misono, S. Koda, BULL.Chem. Soc. Japan, 42, 3048 (1969)
30. L.H. Vogt, H.M. Faigenbaum, S.E. Wiberley,
Chem. Rev., 63, 269 (1963)
31. M.Calvin, R.H. Boiles, E.K. Wilmarth, JACS, 68, 2254 (1946)
32. A.E. Martell, M. Calvin, Chemistry of Metal Chelate
Compounds, s. 336, New York: Prentice Hall Inc. (1953)
33. D. Burk, J. Hearon, L. Caroline, A.L. Schade,
JBC, 165, 723 (1964)
34. J. Hearon, D. Burk, A.L. Schade, J.nat.Cancar Inst.
9, 337 (1949)
35. Y. Sano, H. Tanabe, Inorg. Nucl. Chem., 25, 11 (1963)

36. J. Simplicio, R.G. Wilkins, JACS, 89, 6092 (1967)
37. C. Tanford, D.C. Kirk, M.K. Cantooni, JACS, 76, 5325 (1964)
38. M.S. Michailidis, R.B. Martin, JACS, 91, 4683 (1969)
39. R. Motekailis, A.E. Martell, JACS, 92, 4223 (1970)
40. R. Nakon, A.E. Martell, Inorg. Chem. 5, 1002 (1972)
41. M.Mori, J.A. Weil, M. Ishiguro, JACS 90, 615 (1968)
42. J. Simplicio, R.G. Wilkins, JACS, 91, 1325 (1969)
43. W.P. Schaefer, Inorg. Chem. 7, 725 (1968)
44. O. Bekâroglu, S. Fallab, Helv. Chim. Acta, 46, 2120 (1963)
45. R.G. Wilkins, Bioinorg. Chem.,6, 112 (1971)
46. H. Mäcke, S. Fallab, Chimia, 26, 422, (1972)
47. S. Fallab, Ang. Chem., 79, 500 (1967)
48. H. Mäcke, Helv. Chim. Acta, In Vorbereitung (1973)
49. D. Thöni, Dissertation, Basel (1973)
50. A. Haim, W.K. Wilmarth, JACS, 83, 509, (1961)
51. J.H. Bayston, M. Winfield, J.of Katalysis, 3, 123 (1964)
52. A. Zuberbühler, Th. Kaden, F. Koechlin, Helv. Chim.
Acta, 54, 1502 (1971)
53. S. Fallab, Chimia, 23, 177 (1969)
54. Th. Kaden, S. Fallab, Helv. Chim. Acta, 44, 714 (1961)
55. E. Bayer, P. Schretzmann, Struktüre and Bondig
Vol. 2, 181 (1967)
56. A.A. Vlček, Trans. Far. Soc., 56, 1137 (1960)

57. W.P. Schaefer, R.E. Marsh, Acta Cryst., 22, 281 (1966)
58. K.H. Gerber, Dissertation, Basel (1971)
59. H. Macke, Dissertation, Basel (1971)
60. H. Schudel, Dissertation, Basel (1972)
61. R. Caraco, Dissertation, Basel (1972)
62. F. Miller, R.G. Wilkins, JACS, 92, 2687 (1970)
63. R.G. Lacoste, A.E. Martell, Inorg. Chem., 3, 881 (1964)
64. P.W. Grundwendel, Inorg. Chem., 7, 495 (1968)
65. J. Bjerrum, Metallamine Formation in Aqueous Solution,
Copenhagen (1941)
66. G. Schwarzenbach, R. Sulzberger, Helv. Chim. Acta,
26, 453 (1943)
67. H.S. Rössotti, H. Irving, J. Chem. Soc., 3397 (1953)
68. Th. Kaden, A. Zuberbühler, Talanta, 18, 61 (1971)
69. Beckman Instruktions, Fiedlab TM Oxygen Analyser (1968)
70. R. Nakon, A.E. Martell, J. Inorg. Nucl. Chem.
34, 1365 (1972)
71. Frost, Pearson, Kinetik und Mechanismen homogenen
chemischen Reaktionen (1964)
72. M. Zehnder, Dissertation, Basel (1973)
73. S.Fallab, Chimia, 24, 76 (1970)
74. S.Fallab, Chimia, 21, 536 (1967)
75. M. Eigen in "Advances the Chemistry of the Coordination
Compounds", S.Kirschner, E.Macmillan, N.Y., 373 (1961)

76. T.S. Turan, D.B. Rorabacher, *Inorg. Chem.*, 11, 338 (1972)
77. R.G. Wilkins, *Accounts Chem. Res.*, 3, 408 (1970)
78. D.B. Rorabacher, C.A. Melendez-Cepeda, *JACS*,
93, 6071 (1971)
79. D.B. Rorabacher, T.S. Turan, J.A. Defever, W.G. Nickels,
Inorg. Chem., 8, 1496 (1969)
80. Hoffman, Taube, *Inorg. Chem.*, 7, 1971 (1968)
81. U. Thewalt, R. Marsh, *JACS*, 89, 6364 (1967)
82. H. Macke, unveröffentlichte Resultate (1973)

9. CURRICULUM VITAE.

Am 28. Dezember 1944 wurde ich, Ivan Miroslav Exnar, als Sohn des Berufsoffiziers Emanuel Exnar und seiner Frau Olga, geborene Bažantová, in Prag geboren. Nach achtjährigem Besuch der Grundschule in Letňany machte ich eine dreijährige Laborantenlehre bei der Firma Spolana-Neratovice. Dann besuchte ich die Abend-Mittelschule in Čakovice, wo ich im Frühling 1964 die Maturitätsprüfung Typ B bestand.

Im Wintersemester 1964/65 begann ich mein Chemiestudium an der Technischen Hochschule in Prag. Im Sommer 1968 kam ich in die Schweiz, wo ich mein Studium an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel fortsetzte. Im Frühling 1970 bestand ich das Diplomexamen.

Im Herbst 1970 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Fallab mit meiner Dissertation. Gleichzeitig übernahm ich die Stelle eines Praktikumsassistenten.

Im Frühling 1971 verheiratete ich mich mit Fräulein Magda Stehlíková.

Herrn Prof. Dr. S. Fallab danke ich für sein stetes wohlwollen und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Prijs für die sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes.

Im Verlaufe meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

M.Brenner, O.Červinka, F.Čůta, S.Fallab, M.Ferles,
F.Gerson, C.Grob, E.Heilbronner, Th.Kaden, I.Kašpar,
J.Koryta, Z.Kučera, F.Petrů, B.Prijs, A.hegner, I.Roušar,
G.Schwarz, H.Seiler, H.Sigel, F.Štráfelda, Ch.Tamm,
I.Vulterin, A.Zuberbühler.

